

УДК 544.228
ГРНТИ 31.15.19
Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации _____/Иванов А.О./ М.П.

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ОТЧЕТ**

**о выполнении 3 этапа Государственного контракта
№ П1489 от 03 сентября 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1/П1489,
Дополнению от 28 июля 2010 г. № 2, Дополнению от 10 марта 2011 г. № 3**

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Керамические мембраны для электрохимических устройств на основе ультрадисперсных оксидных порошков
Руководитель проекта: _____/Емельянова Юлия Валерьевна (подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П1489 от 03 сентября 2009 на выполнение
поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Емельянова Ю. В.
	подпись, дата	

Исполнители темы:

кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Вылков А. И.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Аксенова Т. В.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, доцент	_____	Кочетова Н. А.
	подпись, дата	

РЕФЕРАТ

Отчет 344 с., 5 частей , 3 приложения, 22 рис., 9 табл., 17 источников.

Ключевые слова:

мембраны и катализаторы, ультрадисперсные порошки, перовскитоподобные оксидные материалы, способы синтеза, функциональные свойства

Цель третьего этапа исследований:

Изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов. Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов. Методическое обеспечение образовательного процесса.

Методы, использованные при выполнении отдельных видов работ (этапов) по Государственному контракту.

Методы синтеза ультрадисперсных порошков: твердофазный синтез, синтезы через жидкие прекурсоры

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Определение удельной поверхности исследуемых образцов по методу БЭТ

Дисперсионный анализ

Дилатометрический анализ

Денситометрический анализ

Электронная микроскопия

Термический и термогравиметрический анализ

Исследование общей, ионной и электронной проводимости материалов в зависимости от термодинамических параметров среды

Инструментарий, использованный при выполнении отдельных видов работ (этапов) по Государственному контракту.

Оборудование для синтеза и термообработки оксидных материалов: установка для получения порошков оксидов металлов, планетарная мельница Pulverizette 7 (Fritch, Германия), камерные и высокотемпературные печи (комн.<T,оС<1600), гидравлический пресс PO 3 (Emmevi, Италия)

Дифрактометр ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой HDK-S1 (Edmund Buhler, Германия), дифрактометр D8 ADVANCE Bruker.

Автоматизированная сорбционная установка TriStar 3020 Micromeritics (США).

Лазерный анализатор распределения частиц по радиусам SALD-7101 (Япония), измеритель удельной поверхности Сорби-4 (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск)

Синхронный термоанализатор STA 409 Luxx (Netzsch, Германия), DSC анализатор 409 PC Luxx, Netzsch интегрированный с квадрупольным масс-спектрометром STA 409 QMS 403 C Aëolos, Netzsch.

Дилатометр DIL 402 C (Netzsch)

Сканирующий электронный (растровый) микроскоп JEOL JSM 6390LA

Оригинальные установки для измерения термических и барических зависимостей общей и ионной электропроводности, термического и изотермического расширения. Электрохимический комплекс производства ООО «Элинс» (г.Черноголовка)

Компьютеры уровня не ниже Intel Pentium IV. Лицензионное программное обеспечение.

ГОСТ 15.101-98 «Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок выполнения научно-исследовательских работ»

ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления

Результаты, полученные при выполнении отдельных видов работ (этапов) по Государственному контракту

Материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач (объем 21.5 п.л.), включая: аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных

исследований; отчет по обобщению и оценке результатов исследований; рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов.

Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

Копия 1 статьи в отечественных журналах с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

В ходе выполнения этапа 3 НИР получены следующие результаты:

Для проведения испытаний лабораторных образцов мембран получены сложнооксидные фазы семейств перовскита, браунмиллерита, BIMEVOX, которые охарактеризованы по составу, структуре, размерным характеристикам, площади удельной поверхности, транспортным свойствам. Изготовлены и испытаны мембраны на основе фаз $Ba_2(In_{1-x}M_x)_2O_{5+\delta}$. В ходе исследований было показано, что из порошков состава $Ba_2In_{1.9}W_{0.1}O_{5.15}$ и $Ba_2In_{1.8}Al_{0.2}O_5$ удастся получить достаточно плотные керамические образцы, сохраняющие свою устойчивость при термоциклировании в атмосферах с высокой влажностью. Образцы характеризуются значительной чувствительностью к парам воды в газовой фазе и характеризуются униполярной протонной проводимостью при температурах ниже 500 °С. Это позволяет прогнозировать перспективность их использования в качестве датчиков влажности (сенсоров на газообразную воду) с температурной областью функционирования 200-500°С, а также в качестве протонных мембран в водородно-воздушном топливном элементе.

Проведена апробация материала BIFEVOX как кислородпроводящей мембраны топливного элемента. Проведена оценка работы собранных ячеек. Были сделаны оценки пиковой мощности и проанализирована температурная зависимость, установлены особенности зависимости. Для всех ячеек измерены равновесные значения ЭДС при заданной температуре. Показаны преимущества и недостатки использованных моделей. Разработаны учебно-методические комплексы (УМКД) трех новых дисциплин: «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»; «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»; УМКД «Электрохимические методы исследования свойств материалов». Подготовлены учебные пособия и описания лабораторного практикума по этим дисциплинам.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	8
Проведение III этапа исследований по проблеме: «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем»	8
1 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе	8
2 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе	11
3 Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований	15
3.1 Экспериментальные методики и объекты исследования	15
3.1.1 Методы синтеза	15
3.1.2 Методы исследования состава и структуры	21
3.1.2.1 Рентгенофазовый анализ	21
3.1.2.2 Определение размеров зерен, исследование морфологии поверхности методами оптической и сканирующей электронной микроскопии	21
3.1.2.3 Локальный энергодисперсионный микроанализ	22
3.1.2.4 Термический анализ	22
3.1.2.5 Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции	23
3.1.2.6 Методика термогравиметрического анализа	23
3.1.3 Методы подготовки образцов и исследования электротранспортных свойств	24
3.1.3.1 Подготовка образцов для исследования электротранспортных свойств	24
3.1.3.2 Денситометрический метод анализа	25
3.1.3.3 Определение объемной плотности образцов	25
3.1.3.4 Определение полной пористости образцов	26
3.1.3.5 Методики измерения электропроводности и чисел переноса	26
3.2 Изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов	33
4 Отчет по обобщению и оценке результатов исследования	52
4.1 Сопоставление и обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований	52
4.2 Использование результатов НИР для разработки научно-образовательных курсов	59
4.2.1 УМКД дисциплины «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»	61
4.2.2 УМКД дисциплины «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»	74

4.2.3 УМКД дисциплины «Электрохимические методы исследования свойств материалов»	82
5 ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР	96
5.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию	97
5.2 Копия статьи	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	104
ПРИЛОЖЕНИЕ А	105
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	215
ПРИЛОЖЕНИЕ В	245

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее существенными проблемами для создания эффективно работающих электрохимических устройств до сих пор являются подбор материалов, обладающих химической и механической стойкостью, совместимостью и стабильностью, приемлемыми значениями ионной и/или электронной проводимости, разработка способов сочленения в виде газоплотных и пористых покрытий. В качестве мембран электрохимических устройств предлагаются преимущественно или смешанные кислород-ионные и электронные проводники.

Цель настоящей работы - разработка оптимальных составов, методов получения и аттестации ультрадисперсных перовскитоподобных оксидных материалов с функциональными характеристиками, отвечающими современным требованиям для создания мембран газового разделения, топливных элементов. Выяснение механизмов формирования электролитических свойств материалов. Установление природы взаимовлияния кислородной и катионной подсистем на формирование доминирующего типа проводимости. Анализ механизма транспорта с участием анионов, электронов. Апробация мембран в реальных электрохимических устройствах.

Основными объектами исследования являются соединения структурных семейств перовскита, браунмиллерита, BIMEVOX.

На первом и втором этапе работы на основании анализа и обобщения зарубежной и отечественной литературы, проведения прогнозных экспериментальных исследований для синтеза ультрамелких частиц перовскитоподобных оксидных материалов выбран целый ряд способов синтеза порошков. Выявлено, что выбор способа синтеза во многом зависит от химической природы соединения, наличия полиморфизма и предполагаемого набора функциональных характеристик, включающих дисперсность, площадь удельной поверхности, электрохимические свойства. Разработаны и реализованы многочисленные синтезы однофазных ультрадисперсных порошков. Полученные материалы охарактеризованы по составу, структуре, размерным характеристикам, площади удельной поверхности. Исследованы процессы спекания керамики, позволившие установить особенности процессов и оптимальные значения температурно-временных характеристик спекания. Получены керамические образцы для всех исследуемых систем. Установлены параметры термической и химической стабильности полученных образцов. Электропроводность полученных керамических образцов исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса в широких концентрационных и температурных диапазонах. Определены числа переноса носителей. Выявлены фазы с

высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью. Проведено моделирование дефектной структуры соединений.

В основные задачи последнего этапа исследований входят: изготовление и испытание лабораторных образцов мембран; сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и проведенных теоретических и экспериментальных исследований; оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем; разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов; методическое обеспечение образовательного процесса.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Проведение III этапа исследований по проблеме: «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем»

1 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе

На основании анализа и обобщения большого объема зарубежной и отечественной литературы, патентных исследований определен перспективный круг объектов с преимущественной ионной (кислородной, протонной) и смешанной кислородно-электронной проводимостью для использования их в качестве мембран различных электрохимических устройств; выбран и опробован для синтеза ультраразмерных частиц перовскитоподобных оксидных материалов целый ряд методов.

Проведена идентификация фазового состава продуктов и полупродуктов, изучено влияние условий приготовления прекурсоров и проведения термических циклов на состав формирующихся фаз. Установлено, что выбор способа синтеза зависит от химической природы соединения, наличия полиморфизма и предполагаемого набора функциональных характеристик, включающих дисперсность, пористость, площадь удельной поверхности, каталитические и электрические свойства.

Установлено, что для получения различных перовскитоподобных материалов в ультрадисперсном состоянии не существует универсального метода. Поэтому для каждой исследованной группы соединений могут быть предложены индивидуально подобранные условия синтеза однофазных порошков заданного состава. Например, для синтеза сложных перовскитов общего состава $AA'B_2O_{5.5}$, или $A_2BB'O_{5.5}$ с малым размером зерен порошка и развитой поверхностью наиболее приемлемым с точки зрения экономичности, простоты и заданных параметров продукта, является синтез по глицерин-нитратной технологии. Синтезы через жидкие прекурсоры в том или ином варианте могут быть применены практически для всех исследованных систем. Однако для перовскитоподобных соединений общего состава $A_4B_2O_{11}$ образцы, синтезированные методом осаждения из коллоидных растворов, часто имеют в своем составе различные примесные фазы. Образцы, синтезированные методом пиролиза ПСК и по цитратно-нитратной технологии, практически всегда получаются однофазными. Однако, предпочтение для синтеза серии $A_4B_2O_{11}$ было отдано методу пиролиза ПСК, так как он более экономичен по времени и реактивам.

Весьма перспективным представляется синтез ряда систем с использованием предварительной механической активации простых оксидов. Так как при использовании

данного метода еще удастся уменьшить временные затраты (на ~9 порядков быстрее обычного твердофазного синтеза, контролируемого диффузией). Кроме того в дальнейшем предполагается проверить возможность получения сложных оксидов с применением метода лазерной абляции.

Таким образом, наиболее перспективными методами получения ультрадисперсных порошков перовскитоподобных соединений являются:

- твердофазный синтез с использованием предварительной механической активации смесей,
- синтез через жидкие прекурсоры (пиролиз полимерно-солевых композиций, осаждение из коллоидных растворов, золь-гель-метод).

Необходимо отметить, что среди выбранных объектов исследования достаточно большое количество сложнооксидных фаз ранее в литературе не описаны, и попытки их синтеза в ультрадисперсном состоянии осуществлены впервые. Впервые получена информация о механизме процессов, протекающих при синтезе ряда систем (последовательность фазообразования, первичный продукт и др), являющаяся одной из основных характеристик общего механизма формирования электролитических и каталитических свойств материалов.

Объем работ, предусмотренный по первому этапу Государственного контракта, был выполнен полностью. Осуществлен обширный поиск литературных источников и проведен их анализ. В соответствии с Дополнительным соглашением к Государственному контракту №П 1489 проведен обзор, включающий научные информационные источники по тематике проблемы за период 1989 – 1997 гг, патентные исследования за период 1989 – 2009 гг с целью определения уровня науки и техники в исследуемых областях. Апробированы методы синтеза порошков перовскитоподобных оксидных материалов и композитов. Результаты НИР были внедрены в учебный процесс, представлены на научных конференциях.

2 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе

На втором этапе работы были поставлены следующие основные задачи: разработка оптимальных способов получения ультрадисперсных материалов для мембран и катализаторов, исследование механизмов формирования фаз; получение и аттестация материалов; исследование процессов спекания, получение и аттестация (морфология, термомеханические характеристики, технологические параметры) керамики с соответствующими функциональными характеристиками на основе ультрадисперсных порошков; аттестация транспортных и каталитических свойств материалов; создание теоретических моделей, связывающих состав – структуру – свойства оксидных материалов.

На основании анализа экспериментальных и теоретических исследований первого этапа с учетом индивидуальных особенностей конкретных систем на втором этапе работы выбраны условия и реализованы многочисленные синтезы однофазных ультрадисперсных порошков. Например, синтез простых перовскитов общих составов ABO_3 , $A_{1-x}B_{1+x}O_3$, осуществляли пиролизом полимерно-солевых композиций. Полученные сложнооксидные материалы представляют собой композиции, состоящие из связанных в устойчивые ансамбли наночастиц размером от 20 нм. Наночастицы образуют иерархические структуры, имеющие развитую сеть транспортных каналов и пор в которых могут осуществляться газовые реакции. Широко использованы различные варианты синтеза через жидкие прекурсоры практически для всех изучаемых перовскитоподобных систем. Для получения $A_2B_2O_5$ разработан вариант метода сжигания. В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые разрыхляют исходные компоненты, позволяя получить вещество в мелкодисперсном состоянии. Для синтеза сложных перовскитов общего состава $(A_{1-y}A'_y)_m(B_{1-x}B'_x)_nO_p$, где A – редкоземельный металл, A' – щелочноземельный металл, B и B' – 3d-переходные металлы оптимальной с точки зрения экономичности и получения частиц малого размера признана глицерин-нитратная технология.

Проведен сопоставительный анализ особенностей различных методов синтеза твердых растворов с различными замещающими компонентами. Установлены и подтверждены границы областей гомогенности, температурные и концентрационные области существования полиморфных модификаций. Структурные параметры различных твердых растворов уточнены с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда по рентгенографическим и нейтронографическим данным. Для большинства составов

проведены исследования кристаллической структуры образцов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Для оценки величины кислородной нестехиометрии твердых растворов выполнены термогравиметрические и кулонометрические исследования в интервале температур и парциальных давлений кислорода. Термогравиметрическими исследованиями установлен характер процессов внедрения воды в перовскитоподобные оксиды. Характер взаимодействия сложного оксида с парами воды обуславливается не только количеством внедренной воды в структуру оксида, но и степенью упорядочения катионов в В-подрешетке.

Исследованы процессы спекания керамики, позволившие установить особенности процессов и оптимальные значения температурно-временных характеристик спекания. С использованием, в том числе этих данных, получены керамические образцы для всех исследуемых систем. Образцы охарактеризованы по плотности спекания, составившей, в основном, 90-95% от теоретического значения. Образцы большинства систем, синтезированные через жидкие прекурсоры, спечены гораздо лучше по сравнению с твердофазными образцами; кристаллиты являются более крупными и имеют более регулярную форму. Оценка полной пористости керамики дает величину, в основном, не более 5-6%.

Исследована морфология поверхности керамических образцов, установлен качественный и количественный состав поверхности и объема фаз. Выявлены характерные особенности некоторых систем. Установлены параметры термической и химической стабильности полученных образцов. Для $A_2B_2O_5$ обнаружено, что все полученные составы способны к диссоциативному внедрению воды из газовой фазы, а, следовательно, в условиях высокого P_{H_2O} , в их структуре образуются протонные дефекты.

Электропроводность полученных керамических образцов методом спектроскопии электрохимического импеданса в широких концентрационных и температурных диапазонах. Выявлены фазы с высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью. Несмотря на то, что в ряду твердых растворов $Ba_2(In_{1-x}Al_x)_2O_5$ с увеличением содержания Al^{3+} количество внедряющейся воды, а, следовательно, и концентрация протонных дефектов заметно снижаются, величина общей проводимости во влажной атмосфере возрастает с увеличением параметра x , что быть обусловлено ростом подвижности протонных носителей. Проведена оценка величины кислородно-ионного транспорта в кобальтитах лантана $LaCoO_{3-\delta}$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$, являющихся преимущественно электронными проводниками. Измерением чисел переноса доказано, что числа переноса ионов составляют величину не более $2 \cdot 10^{-6}$ при $950^\circ C$. Рассчитаны основные параметры ионного транспорта (теплоты переноса, концентрации и подвижности носителей зарядов) для кобальтитов лантана. Для BIMEVOX показано, что электропроводность керамики,

изготовленной из порошков, полученных методами синтеза через жидкие прекурсоры, в среднем на 0.5 порядка выше по сравнению с керамикой того же состава, полученной твердофазным методом.

Для создания модели, связывающей структурные и транспортные характеристики материалов, проведено моделирование дефектной структуры кобальтитов лантана. Выявлено, что дефектная структура изучаемых соединений одинаково хорошо описывается в рамках приближения как локализованных, так и делокализованных электронных дефектов. Полученные результаты позволили построить изотермические зависимости концентраций точечных дефектов в зависимости от величины кислородной нестехиометрии (δ) и обосновать преимущественно электронный характер проводимости соединений при варьировании термодинамических условий.

Полученные на втором этапе исследования результаты являются ценной информацией для специалистов в области химии и физики твердого тела, так как описывают способы синтеза, структурные и размерные характеристики ультрадисперсных материалов и керамики на их основе. Они могут служить справочной информацией по практически значимым транспортным характеристикам материалов, изменению структурных характеристик и свойств материалов в зависимости от термодинамических параметров среды (T , PO_2), состава газовой фазы (с учетом воды). Уровень проведения исследований и полученных результатов весьма высок, что определяется выступлениями и апробацией на международных и российских конференциях, подготовке публикаций в научных журналах.

Практическое внедрение полученных результатов НИР в образовательный процесс к настоящему времени реализуется в виде чтения лекционных курсов и проведения практических занятий в Уральском государственном университете по направлению 020100 – «Химия». Апробация методов синтеза осуществляется в рамках специальных курсов «Ионика твердого тела», «Высокотемпературная электрохимия твердого тела», «Прикладная химия твердого тела», «Синтез и свойства оксидных материалов». В специальных курсах магистры на примере полученных материалов осваивают такие методы аттестации как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, растровую электронную микроскопию, метод лазерной дифракции, атомно-эмиссионный анализ.

Внедрение полученных результатов реализовано в виде научной продукции: докладов на конференциях различного уровня, подготовке и опубликовании статей в международных и российских научных журналах.

3 Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований

Основной задачей третьего этапа работы является изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов, составы и основные характеристики которых были изучены в ходе предыдущих теоретических и экспериментальных исследований.

Для решения поставленных задач применены современные и высокотехнологичные методы, подходы, приборы и оборудование.

3.1 Экспериментальные методики и объекты исследования

3.1.1 Методы синтеза

Твердофазный метод синтеза образцов

Твердофазный метод синтеза для большинства исследуемых в работе систем был и остается одним из основных, позволяющих получать однофазные образцы с нужным типом структуры и определенными размерными характеристиками.

Ниже приведем основные параметры твердофазного синтеза порошков в зависимости от типа перовскитоподобного соединения.

Соединения общего состава $A_4B_2O_{11}$

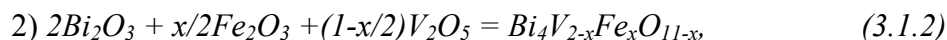
В качестве одного из методов синтеза выбран **керамический метод**. Для синтеза $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-x}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ti}$) использовали следующие исходные оксиды: Bi_2O_3 (ос.ч. $\geq 99.5\%$), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ос.ч.), TiO_2 (ос.ч.), V_2O_5 (ос.ч. $\geq 98.5\%$). Исходные вещества предварительно прокаливали для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Режимы термообработки представлены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1. Режимы термообработки оксидов

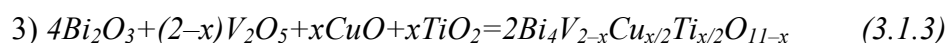
Вещество	Температура, °C	Время, час
V_2O_5	600	4
Bi_2O_3	600	4
Fe_2O_3	600	4

CuO	600	4
TiO ₂	600	4

Для синтеза готовили смеси из исходных оксидов висмута, ванадия и металлов-допантов в соответствии с уравнениями реакций (в зависимости от природы используемого для допирования металла):



где $x = 0.05-0.70$, $\Delta x = 0.05$



где $x = 0.025; 0.05; 0.075; 0.10; 0.15; 0.20; 0.225; 0.25; 0.30; 0.35; 0.40; 0.45; 0.50$.

Смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора, помещали в алундовые тигли и подвергали отжигу при температурах от 500 до 820°C в электрической печи. Температуру повышали ступенчато через каждые 50°C и выдерживали на каждой стадии по 8-12 часов. Таким образом, общее время отжигов составило около 50-70 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания с целью улучшения контакта между частицами, тщательного перемешивания и увеличения поверхностной энергии зерен порошка. Состав конечных продуктов контролировали с использованием РФА.

Механическую активацию некоторых образцов осуществляли с помощью планетарной мельницы «Пульверизетте 7» FRITSCH и активатора АГО-2.

Соединения общего состава $A_2B_2O_5$

Синтез твердых растворов $Ba_2(In_{1-x}W_x)O_{5+3x/2}$

Для синтеза твердых растворов состава $Ba_2(In_{1-x}W_x)O_{5+3x/2}$ использовали исходные материалы $BaCO_3$, In_2O_3 , WO_3 (характеристики и режимы предобработки приведены в таблице 3.1.2).

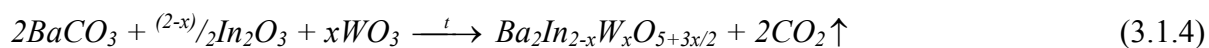
Таблица 3.1.2. Характеристика исходных веществ и режимов их обработки

Название вещества	Формула	Квалификация	Режим предварительной обработки
карбонат бария	$BaCO_3$	ос.ч. 13-3	600°C – 3 ч

оксид индия	In ₂ O ₃	ос.ч. 12-3	500°C – 2 ч
оксид вольфрама	WO ₃	х.ч.	500 °C – 2 ч

Синтез осуществляли в температурном интервале 800 – 1200°C при ступенчатом нагревании с шагом 100°C, изотермическими выдержками 10 часов и промежуточным перетиранием в среде этилового спирта после каждой стадии синтеза.

Протекающие реакции обобщенно могут быть записаны следующим образом.



Выбранный многостадийный режим термообработки, как показали исследования, проведенные на предыдущем этапе, позволяет добиться максимального связывания щелочноземельного компонента, что способствует получению образцов строго заданного состава.

Механохимический синтез

Механохимический синтез использовали для синтеза перовскиоподобных соединений общей формулы A₄B₂O₁₁. Для механической обработки оксидов использовали планетарную мельницу АГО-2 в режиме с центробежным фактором g= 60 и максимальным временем воздействия 30 минут. Предварительно готовили смесь из исходных оксидов в соответствии с уравнениями реакции (3.1.1-3.1.3).

Мельница АГО-2 предназначена для измельчения и активации твердых тел в дискретном режиме и имеет характеристики, приведенные в таблице.

Таблица 3.1.3 Технические характеристики мельницы АГО-2

Режим работы	дискретный
Максимальный исходный размер частиц материала, мм	3
Размер частиц на выходе, мкм	1
Мелющие тела	шары 6÷10 мм
Охлаждающая жидкость	вода
Частота вращения барабанов в переносном движении, об/мин	1290, 1820, 2220
Центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, м/с ²	300, 600, 1000

Окончательную термическую обработку проводили при 600°C в течение трех часов.

Растворные методы синтеза

Растворные методы синтеза в различных вариантах использовали практически для всех исследованных в работе систем.

Соединения общего состава $A_4B_2O_{11}$

Метод синтеза через жидкие прекурсоры использовали в нескольких вариантах. В качестве исходных соединений использовали следующие реагенты: V_2O_5 (ос.ч. $\geq 98.5\%$), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Ч; 99.91%), $Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98.3%), $C_{16}H_{36}O_4Ti$ или $C_8H_{20}O_4Ti$, HNO_3 , $C_6H_8O_7$.

Метод пиролиза полимерно – солевых композиций ПСК.

Растворы исходных реагентов металлов смешивали с полимером при соблюдении соотношения по металлическим компонентам $Bi:V:Me = 4:(2-x):x$ в соответствии с уравнением реакции (на примере твердых растворов состава $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-x}$):



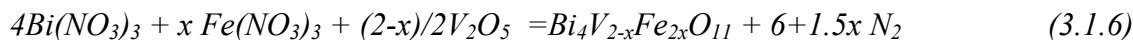
Суть данного метода синтеза заключается во введении в раствор термически разлагающихся солей соответствующих металлов водорастворимого неионогенного полимера. Исходные нитраты висмута и железа растворяли в воде; оксид ванадия – в концентрированной азотной кислоте с добавлением пероксида водорода либо в лимонной кислоте. Далее растворы ионов металлов смешивали в требуемом соотношении.

Для приготовления 5% водного раствора поливинилового спирта, порошок ПВС растворяли в воде в определенном соотношении. Растворение проводили при нагревании на водяной бане до полного растворения поливинилового спирта. Затем к раствору солей добавляли уже готовый раствор ПВС.

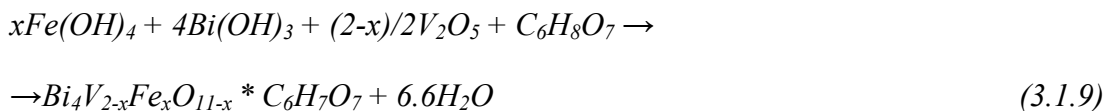
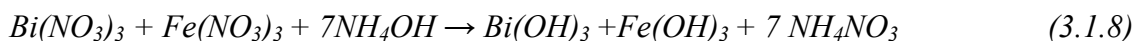
Раствор, содержащий нитраты соответствующих металлов в требуемых соотношениях, а также водорастворимый полимер, нагревали в фарфоровой чашке. В первую очередь происходит удаление растворителя и, далее по мере роста температуры высушенной композиции, протекает реакция пиролиза (разложения), образуются аморфизированные или частично кристаллические сложные оксиды, по составу соответствующие исходному раствору. Далее проводилась окончательная термообработка образцов в течение нескольких часов (до 5 часов) при температуре 700°C.

Метод соосаждения (гидрохимический синтез)

Готовили в 100.0 мл дистиллированной воды растворы нитратов компонентов с определенной концентрацией. Отдельно растворяли оксид ванадия в растворе лимонной кислоты объемом 150.0 мл (в соотношении 1:3). Необходимое количество исходных веществ рассчитывали по уравнению реакции



Затем сливали приготовленные ранее растворы исходных веществ в одну емкость и начинали добавлять осадитель – водный раствор аммиака. В процессе осаждения контролировали pH (оптимальное значение для ванадатов pH = 11 –12, при этом осаждаются все компоненты реакционной смеси).

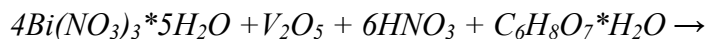


где $x = 0.05-0.7$, $\Delta x = 0.05$.

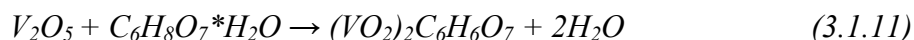
Осадок отстаивали 30 минут, затем прокаливали на плитке (температура примерно 450°C). Окончательную термическую обработку проводили в течение нескольких часов при температурах 500 и 700°C.

Цитратно-нитратный метод

Синтез проводили в соответствии с уравнением реакции:



1. В стакане №1 растворили лимонную кислоту в дистиллированной воде при нагревании. Далее в раствор добавили оксид ванадия. Навеску оксида рассчитывали по уравнению реакции (3.1.11). С течением времени происходило изменение окраски раствора: исходная окраска – оранжевого цвета, затем изменялась до зеленого, и в итоге до ярко-синего цвета. Раствор охладили. Происходил следующий процесс:



2. В стакане №2 в концентрированной азотной кислоте растворили пятиводный нитрат висмута (III). Навеску рассчитали из уравнения реакции. Получили прозрачный раствор.
3. В охлажденный раствор в стакане №1 влили содержимое стакана №2. Общий объем полученного раствора составил 150-200 мл.
4. Выпарили содержимое стакана №1 в течение часа до получения порошка жёлто-оранжевого цвета. После чего провели термическую обработку в течение нескольких часов при разных температурных режимах.

Соединения общего состава $A_2B_2O_5$

Синтез твердых растворов $Ba_2(In_{1-x}Al_x)_2O_5$

Для получения твердых растворов $Ba_2(In_{1-x}Al_x)_2O_5$ была использована *глицин-нитратная технология*. Данный метод достаточно экспрессный и, как было показано, позволяет получать ультрадисперсные порошки с удельной поверхностью 8-12 м²/г.

В качестве исходных компонентов были использованы вещества: $Ba(NO_3)_2$ (ч.д.а.), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.), In_2O_3 (ос.ч.), HNO_3 (ос.ч.), $C_2H_4O_2N$ (ч.д.а.)

Этапы синтеза:

(I). Подготовительный этап.

– Для приготовления раствора $Al(NO_3)_3$ использовали $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, который предварительно подвергали двукратной перекристаллизации с целью дополнительной очистки. В полученном растворе гравиметрическим методом определяли содержание Al^{3+} , после чего рассчитывали объем раствора, необходимый для синтеза.

– Для приготовления раствора $In(NO_3)_3$ оксид индия предварительно измельчали в агатовой ступке и прокаливали при температуре 500°C в течение 2 часов. Точно рассчитанную навеску оксида индия помещали в коническую колбу, добавляли небольшое количество дистиллированной воды и нагревали на электроплитке до кипения. Продолжая нагревание, постепенно порциями по 2.5–5 мл добавляли концентрированную азотную кислоту до полного растворения оксида.

– К раствору приготовленного нитрата индия добавляли точную навеску нитрата бария. Реактив $Ba(NO_3)_2$ перед использованием прокаливали в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 2-3 часов. Растворение проводили при нагревании на водной бане при постоянном перемешивании.

(II). Приготовление исходного рабочего раствора.

Приготовленные исходные растворы, содержащие требуемые количества компонентов, сливали вместе, и добавляли аминоексусную кислоту $C_2H_4O_2N$, использующуюся в качестве восстановителя.

(III). Упаривание и сжигание.

Проводили умеренное нагревание рабочего раствора до полного выпаривания жидкости и образования осадка. Осадок, сжигали на воздушной бане в выпарной чашке маленькими порциями (при этом происходило бурное выделение газообразных продуктов).

(IV). Отжиг.

Образующийся в ходе сжигания порошок, содержащий, как конечный продукт, так и исходные компоненты, перетирали в агатовой ступке и подвергали дополнительному отжигу в две стадии: при температуре $600^{\circ}C$ – 5 часов, затем при $1100^{\circ}C$ – 10 часов.

3.1.2 Методы исследования состава и структуры

3.1.2.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенографический анализ проводили на автоматизированных дифрактометрах ДРОН–УМ–1 и ДРОН–3 (монокроматор из пиролитического графита на отраженном пучке, $Cu_{K\alpha}$ –излучение), Bruker D8 Advance. В качестве внешнего стандарта использовали кремний с параметром элементарной ячейки $a=5.43094(2)\text{\AA}$. При подготовке к съемке образец тщательно растирали с этиловым спиртом в агатовой ступке, высушивали, запрессовывали в кювету, а затем аккуратно срезали поверхность лезвием бритвы для устранения преимущественной ориентации кристаллитов. Рентгенограммы снимали в интервале углов $2\theta=20\text{--}60$ градусов со скоростью 2 градуса в минуту. Нахождение межплоскостных расстояний и параметров элементарных ячеек проводили с помощью специальных программ «FPeak», «Celref», KRIST, IDENT, INDEX. Идентификацию фаз проводили с использованием картотеки ICDD.

3.1.2.2 Определение размеров зерен, исследование морфологии поверхности методами оптической и сканирующей электронной микроскопии

Микроскопические исследования выполнены с помощью оптических микроскопов Olympus BX-51 и Olympus CX-41 и сканирующих электронных (растровых) микроскопов VEGA/TESCAN и JEOL JSM 6390LA. Для управления и контроля работы JEOL JSM 6390LA использован программный пакет SEM control program, Version 8.29 [1].

Для исследования морфологии поверхности брикеты шлифовали на тонкой наждачной бумаге, затем травили концентрированной соляной кислотой для удаления мелких крупинок порошка с поверхности брикета, выявления границ зерен и предотвращения гидролиза висмута.

3.1.2.3 Локальный энергодисперсионный микроанализ

В методе рентгеновского микроанализа используется характеристический рентгеновский спектр, излучаемый образцом в камере электронного микроскопа. Сигнал анализируется как качественно, так и количественно, в результате чего определяется соотношение между химическим составом и морфологическими особенностями образца. Характеристический рентгеновский сигнал позволяет определить полный химический состав образца. Обычно анализируется излучение, испускаемое материалом с глубины порядка 1 мкм, соответствующее глубине свободного пробега электронов. Энергодисперсионный анализ выполнен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Предел детектирования при обычных энергиях (5-20 кВ) составляет ~0.5 ат.%, ошибка измерения концентрации $\pm 2\%$. Управление, контроль работы и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, JED series, Version 3.7 [2].

3.1.2.4 Термический анализ

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, позволяющем одновременно выполнять ТГ и ДСК измерения. Съемку проводили в алундовых или платиновых тиглях в режиме нагрева от 25 до 1300°C в атмосфере Ar при скоростях 5-10°/мин. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на масс-спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aeolos.

Перед измерениями некоторые образцы подвергались термической обработке во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0,02$ атм.) путем медленного охлаждения от 1000°C до комнатной температуры со скоростью 1°/мин с целью возможного получения гидратированных образцов. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха через насыщенный водный раствор KBr при комнатной температуре. Кроме того, для предотвращения значительной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа CO₂ с помощью добавочного сосуда с 30% раствором NaOH. Термический анализ также проводили на термовесах Pyris 1TGA (Perkin Elmer) в режиме циклирования (скорость нагрева-охлаждения 1-3°/мин) в сухой и влажной атмосферах.

3.1.2.5 Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции

Анализ распределения частиц по размерам выполнен на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. В основе измерения на данном приборе используется метод лазерного светорассеяния. Схема расположения фотосенсоров с широким углом охвата (60 градусов) дает возможность улучшить разрешение в субмикронном диапазоне.

Для исследования образцы тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученный порошок помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости произведен расчёт распределения частиц по радиусам.

3.1.2.6 Методика термогравиметрического анализа

Термогравиметрические исследования проводили на установке STA 409 PC фирмы Netzsch Gmbh, позволяющей фиксировать изменения массы образца в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

ТГ-установка состоит из весов непрерывного взвешивания, печи, приборов, регистрирующих температуру и программного регулятора температуры. На рисунке 3. 1.1 показана схема термовесов STA 409 PC фирмы Netzsch Gmbh.

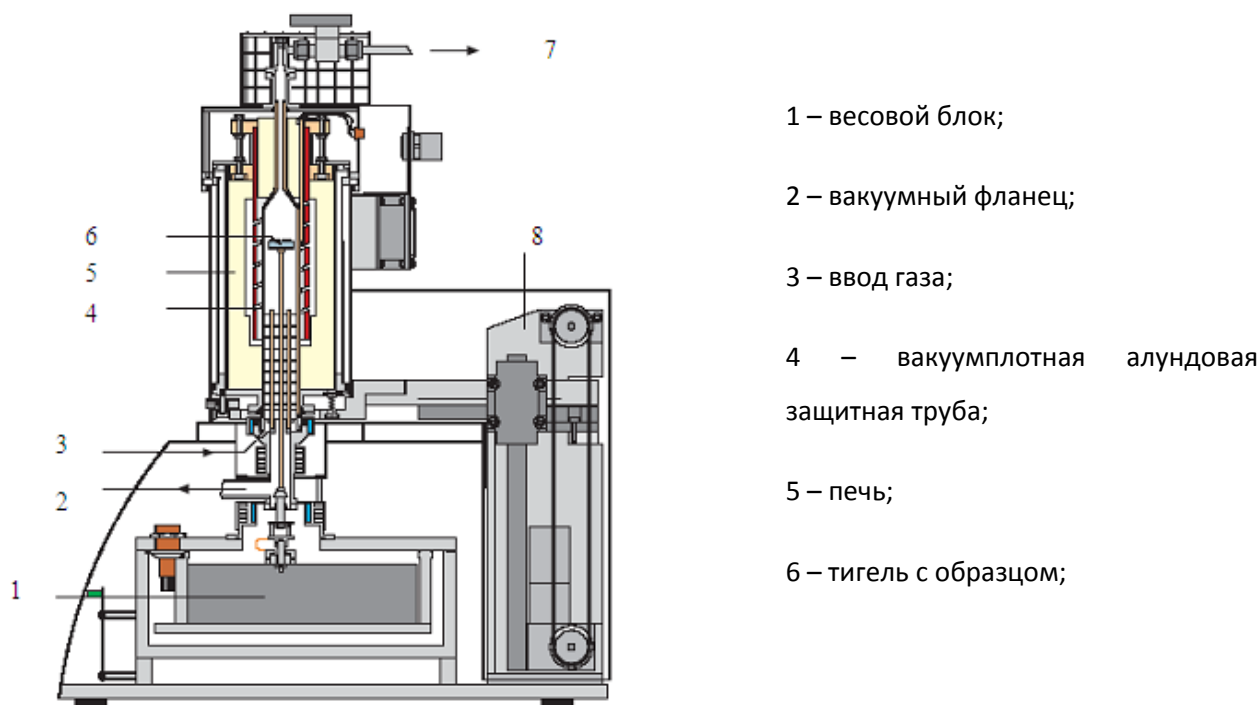


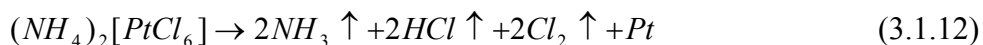
Рис. 3.1.1. Схема термовесов Netzsch STA 409 PC

Измерения проводили в динамическом режиме. При этом непрерывно фиксировали изменение массы образцов при нагревании и охлаждении со скоростью 1–2 К/мин от комнатной температуры до 1273 – 1373 К на воздухе.

3.1.3 Методы подготовки образцов и исследования электротранспортных свойств

3.1.3.1 Подготовка образцов для исследования электротранспортных свойств

Для экспериментального изучения электрических свойств образцы формировали в виде таблеток 8-10 мм (для измерений электропроводности 2-х контактным методом), 12 мм (для исследований чисел переноса, исследований по методу Аржанникова) и толщиной 1-3 мм. Для измерений электропроводности 4-х контактным методом образцы готовили в виде параллелепипедов с размерами 4.8мм×1.9мм×19мм. В качестве пластификатора использовался раствор натурального каучука в толуоле или раствор ПВС. Прессование осуществляли на ручном прессе под давлением ~80 МПа. Режимы спекания брикетов определялись составом образцов и температурой конечной стадии синтеза. На предварительно отшлифованную поверхность спеченных образцов наносили платиновые электроды. Для их приготовления платиновых электродов использовали мелкодисперсную платиновую пасту, смешанную со спиртовым раствором канифоли или гексахлорплатинат аммония $(NH_4)_2PtCl_6$, который при температурах выше 600°C разлагается с образованием мелкозернистой платины:



Покрытые $(NH_4)_2PtCl_6$ таблетки отжигали при температуре 600°C в течение 2-3 часов. Дальнейшее вжигание электродов проводили при температурах, соответствующих температурам начала исследований электрических характеристик.

3.1.3.2 Денситометрический метод анализа

Денситометрический анализ проводили измерением пикнометрической плотности образцов с использованием в качестве рабочей жидкости этилового спирта. Тщательно промытые и просушенные пикнометры споласкивали этиловым спиртом и повторно просушивали 260-270°C. Затем взвешивали с пробкой с точностью до 0.0002 г. Этиловый спирт заливали в пикнометры чуть выше метки. Пикнометры термостатировали при 25°C±0.1°C в течение 1-1.5 часов. После этого жидкость доводили до метки с помощью капилляра, пикнометры закрывали крышками и взвешивали. На основании полученных данных определяли вес этилового спирта в объеме пикнометра при 25°C. Высушенный пикнометр наполняли примерно на одну треть объема тщательно перетертым в этиловом спирте и просушенным порошком исследуемого вещества. Пикнометр вместе с порошком взвешивали до постоянной массы, заливали этиловым спиртом выше метки и

термостатировали при $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ в течение 1-1.5 часа. Последующие операции подобны проводимым при определении объема пикнометра. Измерения проводили в двух параллелях. Погрешность определения плотности составляет не более 2%.

Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m_{тв} * \rho_{жс}}{m_{жс} + m_{тв} - m_{тв.жс.}}, \quad (3.1.13)$$

где $m_{тв}$ – масса порошка;

$m_{жс}, \rho_{жс}$ – масса и плотность пикнометрической жидкости (спирта);

$m_{тв.жс.}$ – масса порошка с пикнометрической жидкостью (со спиртом).

3.1.3.3 Определение объемной плотности образцов

Образцы взвешивали гидростатически, определяя массу образца, погруженного в дистиллированную воду. Для определения объемной плотности образцы в виде таблеток высушивали в сушильном шкафу при температуре $(100 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы с погрешностью до 0.001 г. К образцу прикрепляли тонкую проволоку, на которой его подвешивали к крюку коромысла аналитических весов и определяли массу (M_1). Точность, с которой производится определение массы во время опыта, составляет 0.001 г. Определяли массу проволоки (M_2). Образец покрывали тонким слоем лака. После этого образец вместе с проволокой взвешивали (M_3). Образец взвешивали в дистиллированной воде (M_4). Для этого проволоку с образцом подвешивали к дужке левой чашки весов. Образец при этом должен быть погружен в стакан с жидкостью под уровень последней и не должен касаться стенок и дна стакана в момент взвешивания. Уровень жидкости в стакане в момент достижения равновесия должен быть приведен к одной и той же отметке для всех образцов. Определяли массу образца, помещенного в жидкость с подвеской.

Объёмную плотность образца рассчитывали по формуле:

$$\rho_0 = \left[\frac{(M_1 - M_2) * \rho_{\text{в}} \rho_{\text{л}}}{(M_3 - M_4) * \rho_{\text{л}} - (M_3 - M_1) \rho_{\text{в}}} \right], \quad (3.1.14)$$

где ρ_0 – объёмная плотность, г/см^3 ;

M_1 – масса сухого образца с проволокой, г;

M_2 – масса проволоки, г;

M_3 – масса образца с лаком, г;

M_4 – масса образца с лаком в воде, г;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, г/см^3 , $\rho_{\text{в}} = 1 \text{ г/см}^3$

$\rho_{\text{л}}$ – плотность лака, г/см³, $\rho_{\text{л}} = 0.97$ г/см³

3.1.3.4 Определение полной пористости образцов

Коэффициент полной пористости есть отношение объема взаимосвязанных и изолированных пустотных каналов к общему объему образца. Полную пористость образцов, содержащих открытые и изолированные пустотные каналы, рассчитывали по результатам измерения пикнометрической и объемной плотностей керамики. Расчет коэффициента плотности производили по формуле:

$$\Pi = 100 - (1 - \rho_0 / \rho_{\text{пикн}}) * 100\%, \quad (3.1.15)$$

где: Π – плотность керамики;

ρ_0 – объемная плотность;

$\rho_{\text{пикн}}$ – пикнометрическая плотность.

3.1.3.5 Методики измерения электропроводности

Изучение ионного транспорта

Методика измерения электрохимической поляризации

Определение коэффициента химической диффузии вакансий кислорода было проведено методом измерения временной зависимости поляризации электрохимической ячейки [3]



На рисунке 3.1.2. приведена схема экспериментального оформления данной ячейки. Таблетка исследуемого оксида (1) помещена между двумя электродами из твердого электролита $\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ (2). Для предотвращения химического взаимодействия между образцом и электродами обе стороны первого были покрыты пористыми платиновыми слоями (3). Для предотвращения натекания кислорода из окружающей атмосферы во внутреннее газовое пространство ячейки, оно было загерметизировано при помощи высокотемпературного клея (4).

1. Образец исследуемого оксида.
2. Твёрдый электролит $\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$.
3. Пористый платиновый электрод.
4. Высокотемпературный клей-уплотнитель.
- 5, 7. Источник постоянного тока.
- 6, 8. Вольтметр.

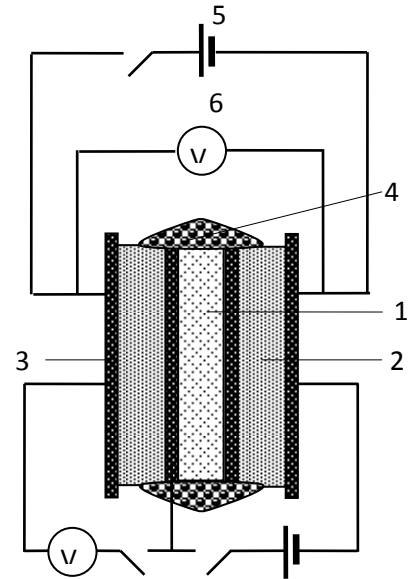


Рисунок 3.1.2 - Схема электрохимической ячейки для измерения поляризации

Пропускание постоянного тока через ячейку вызывает совместное движение вакансий кислорода и электронов в образце. Если число переноса электронных носителей тока в смешанном проводнике близко к 1, а время, прошедшее после поляризации стремится к бесконечности, то для описания напряжения деполяризации применяют следующее выражение:

$$U_d(t) = -\frac{jLt_e}{\sigma_i} \left(\frac{8}{\pi^2} \exp(-t/\tau) \right), \quad (3.1.16)$$

где t – текущее время, j – плотность тока, t_e , L , σ_i и τ – число переноса электронных носителей тока, толщина, ионная проводимость и время релаксации образца, соответственно.

По углу наклона зависимости (см. рисунок 3.1.3)

$$\ln|U(t) - U(t = \infty)| = -\frac{t}{\tau} + \ln\left(\frac{8}{\pi^2} \frac{jLt_e}{\sigma_i}\right) \quad (3.1.17)$$

рассчитывается время релаксации образца, определяемое как

$$\tau = \frac{L^2}{\pi^2 \tilde{D}}. \quad (3.1.18)$$

Следовательно, коэффициент химической диффузии вакансий кислорода определяется

$$\tilde{D} = \frac{L^2}{\pi^2 \tau}. \quad (3.1.19)$$

Получив значение \tilde{D} при одном парциальном давлении кислорода, с помощью источника постоянного тока (7) производили откачку (или накачку) кислорода из образца. Из показаний вольтметра (8) по уравнению Нернста рассчитывали новое парциальное

давление кислорода газовой атмосферы, находящейся в равновесии с образцом. Затем проводили поляризационные измерения. Определив таким образом зависимость $\tilde{D} = f(P_{O_2})$ при одной температуре, меняли температуру и повторяли описанную выше процедуру с целью получения зависимости $\tilde{D} = f(T, P_{O_2})$.

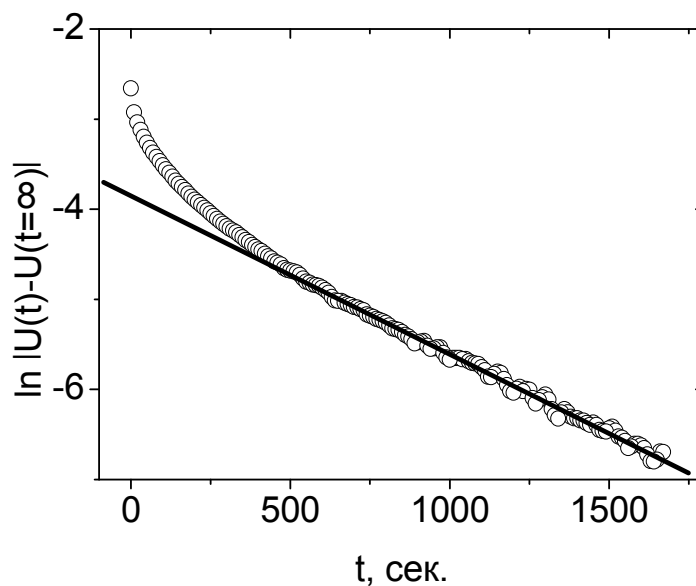


Рисунок 3.1.3 - Зависимость $\ln|U(t) - U(t = \infty)|$ от времени.

4-х контактный метод

4-х контактный метод использовали для исследования общей проводимости высокопроводящих материалов. Схема метода приведена на рисунке 3.1.4.

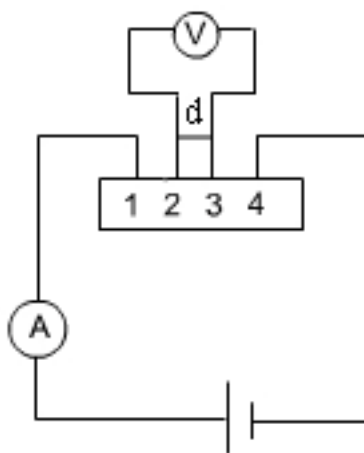


Рисунок 3.1.4 - Схема 4-х контактного метода измерения электропроводности

Для проведения эксперимента использовали спеченные брикеты в форме параллелепипедов. На одну из отшлифованных поверхностей спеченных брикетов наносили четыре равноотстоящих электрода, путем намазывания платиновой пасты, которые согласно представленной на схеме измерительной ячейке, обеспечивали контакт с электродами (1-4).

Напряжение прикладывали к крайним (внешним) электродам 1,4, проводили измерение тока в цепи и измерение падения напряжения между двумя внутренними электродами 2,3. Для измерения падения напряжения использовали высокоомный вольтметр. Поскольку в верхней цепи ток не идет, то поляризационные эффекты там не возникают, исключается сопротивление контактов и токоподводов. В этом случае удельная электропроводность определяется выражением:

$$\sigma = \frac{i}{E * d} * K \quad (3.1.20)$$

где i - сила тока во внешней цепи, А; E - падение напряжение между внутренними электродами, В; K - константа образца, см⁻¹; d -расстояние между электродами, см.

Измерения проводили в интервале температур 200-1000°С в атмосферах различной влажности.

Метод электрохимического импеданса с использованием 2-х контактной ячейки

Изучение электропроводности большинства образцов проводили в двухконтактной ячейке методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне от 1Гц до 3 МГц с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ-3, автоматизированных импедансметров Z-350M, Z-3000X, Z-2000 фирмы “Elins”. Относительная погрешность измерений составляющих импеданса составляла в среднем 0.3-0.5% (в зависимости от величины измеряемого импеданса и частоты). Температуру печи задавали и контролировали с помощью многоканального регулятора температуры «Термодат-13K2».

Измерение электропроводности проводили в интервале температур 200-1000°С при варьировании параметров внешней среды (pO₂, pH₂O).

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{уд} = \frac{1}{R} * \left(\frac{l}{S} \right) \quad (3.1.21)$$

где l – толщина образца (см); S – площадь поверхности поперечного сечения (см²); R – объемное сопротивление образца (Ом), рассчитанное из данных электрохимического импеданса.

Систематическая погрешность измерения электропроводности, обусловленная точностью используемых измерительных приборов, выражается следующим образом:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta R}{R} + 2 \frac{\Delta r}{r} \quad (3.1.22)$$

Для стандартного образца с геометрией $l = 0.2$ см, $r = 0.5$ см и максимальной погрешностью измерения сопротивления 0.5 %, она составляла не более 2%.

Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода

Измерение электропроводности при контролируемом парциальном давлении кислорода проводили методом импедансной спектроскопии. Установка состоит из реактора с изолированной газовой атмосферой, размещенного в высокотемпературной печи, многофункционального регулятора Zirconia318 для регулировки парциального давления кислорода и измерительного прибора - импедансметра. В реакторе находятся кислородный датчик, кислородный насос с нагревателем и измерительная ячейка. В ячейку, состоящую из платиновых токоподводов, термопары, помещают исследуемый образец.

Парциальное давление кислорода задавали электрохимическим кислородным насосом и контролировали кислородным датчиком. Точную регулировку парциального давления кислорода в реакторе проводили автоматически, используя многофункциональный регулятор Zirconia318. либо измеряли ЭДС с использованием цифрового вольтметра В7-40/3. Постоянный газовый поток в реакторе поддерживали с помощью специального циркуляционного насоса. Для нахождения зависимости электропроводности от давления кислорода ячейку с образцом разогревали до температуры эксперимента, выдерживали до достижения равновесия, определяемого по неизменности электросопротивления при постоянных температуре и парциальном давлении кислорода.

Температуру задавали регулятором ВРТ-3 (точность $\pm 3^{\circ}\text{C}$), контролировали с помощью термопары ПП в комплекте с нановольтметром В2-38, либо терморегулятора Термодат-128К1.

Установка для измерения электропроводности позволяла производить измерения в интервале парциальных давлений кислорода $0.21 \div 10^{-20}$ атм.

Конструктивная схема ячейки представлена на рисунке 3.1.5.

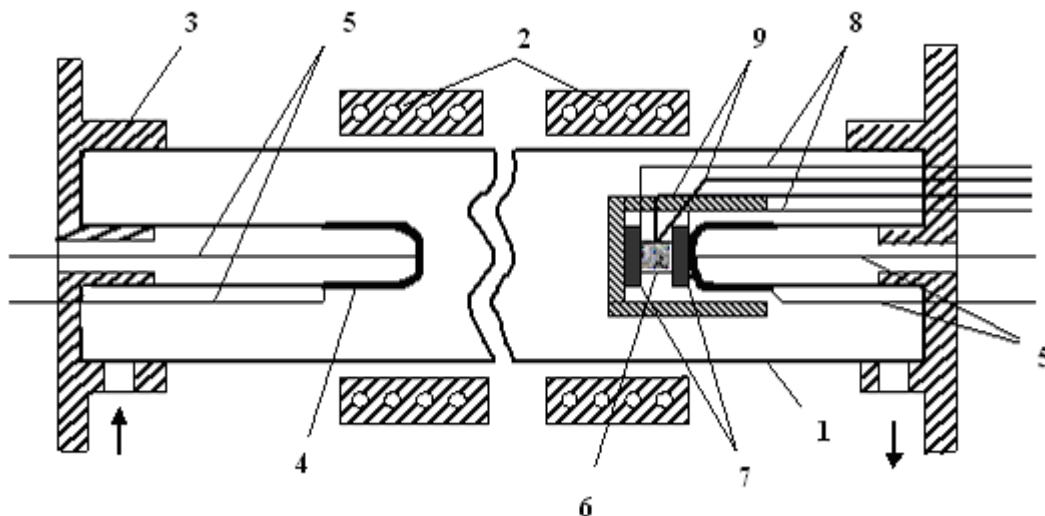


Рисунок 3.1.5 - Схема ячейки для измерения зависимости электропроводности от активности кислорода в газовой фазе

На алундовую трубу (1) помещенную в печь с силиконовыми нагревателями (2), надеты водоохлаждаемые фланцы (3). К крышкам фланцев присоединены пробирки из твердого электролита (4) (электрохимический датчик и насос). Платиновые токоподводы (5), соединённые с платиновыми поверхностями пробок позволяли измерять ЭДС (датчик), величина которой связана с парциальным давлением кислорода вне и внутри ячейки соотношением:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{pO_{2\text{внутр}}}{pO_{2\text{внеш}}}\right) \quad (3.1.23)$$

В качестве электрода сравнения использовали воздушный электрод, и значения парциального давления кислорода рассчитывали по формуле:

$$\lg pO_2 = -0.69 - \frac{20.159}{T} * E(\text{мВ}) \quad (3.1.24)$$

Точность измерения давления кислорода определяется условиями работы датчика. Для атмосферы свободного кислорода в смеси с аргонном в диапазоне $pO_2 = 1 \dots 10^{-5}$ атм и температуры 870-1270К она составляет 0.36-3.6%.

Непосредственно вблизи датчика расположен образец (6), помещенный между двумя платиновыми электродами (7), токосъемы которых (8) выведены из ячейки и позволяют фиксировать сопротивление образца. Температура вблизи исследуемого объекта контролируется термопарой (9).

О достижении равновесия в системе «образец – газовая фаза» при $T=\text{const}$ и $p_{O_2}=\text{const}$ судили по постоянству значений измеряемой величины сопротивления.

Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления паров воды

Исследование транспортных свойств синтезированных фаз проводили при варьировании парциальных давлений паров воды в интервале $p_{H_2O}=3\cdot 10^{-5}\div 2\cdot 10^{-2}$. Сухую атмосферу задавали непрерывной циркуляцией воздуха через концентрированную серную кислоту и порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p_{H_2O}=10^{-5}$ атм). Влажную атмосферу получали барботированием воздуха через насыщенный раствор бромида калия KBr ($p_{H_2O}=0.02$ атм).

Для предотвращения карбонизации керамики проводилось улавливание углекислого газа. Удаление углекислого газа в сухой атмосфере проводилось с помощью реактива АСКАРИТ, в состав которого входит твердая щелочь, во влажной - с помощью 30 мас. % раствора $NaOH$.

Промежуточные значения парциального давления паров воды задавали непрерывным барботированием воздуха через насыщенные растворы солей (таблица 3.1.4). Значения p_{H_2O} фиксировали с помощью датчика влажности НН 3610 фирмы Honeywell, предназначенный для измерения относительной влажности от 0 до 90% (с погрешностью 2%) в интервале температур от $+60^0$ С до -40^0 С.

Таблица 3.1.4 Значения парциального давления паров воды над растворами насыщенных солей и сухими реагентами

<i>Используемый реагент</i>	<i>Задаваемое p_{H_2O}, атм</i>
<i>P_2O_5 (сухой)</i>	<i>$3\cdot 10^{-5}$</i>
<i>$LiCl$ (насыщенный раствор соли)</i>	<i>$3\cdot 10^{-3}$</i>
<i>$CaCl_2$ (насыщенный раствор соли)</i>	<i>$8\cdot 10^{-3}$</i>
<i>$Zn(NO_3)_2$ (насыщенный раствор соли)</i>	<i>$9.6\cdot 10^{-3}$</i>
<i>KBr (насыщенный раствор соли)</i>	<i>$2\cdot 10^{-2}$</i>

3.2 Изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов

На основании исследований первого и второго этапа настоящей работы были выбраны составы оксидных материалов с высокими показателями ионной или смешанной проводимости, которые использованы для изготовления мембран и их испытания в различных электрохимических устройствах. Далее приведем результаты, описывающие получение и основные характеристики керамических мембран и устройств на их основе.

Мембрана электролита BIFEVOX в составе топливного элемента

Как было показано на предыдущих этапах работы, из всех соединений семейства BIMEVOX, наиболее перспективным с точки зрения термической устойчивости и проводящих характеристик является состав $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX). Поэтому проведена апробация этого материала как электролита для топливного элемента.

Образец твердого раствора $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ был синтезирован по стандартной керамической технологии, механохимическим синтезом и с использованием жидких прекурсоров. С помощью РФА установлено, что они относятся к тетрагональной γ -модификации BIMEVOX и кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$ с параметрами элементарной ячейки, приведенными в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1 Кристаллографические характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$

X	$a \pm 0.001 \text{ \AA}$	$b \pm 0.001 \text{ \AA}$	$c \pm 0.005 \text{ \AA}$	$V \pm 0.7 \text{ \AA}^3$
0.3 (т/ф синтез)	3.925	3.925	15.511	238.6
0.3 (пиролиз ПСК)	3.917	3.917	15.486	237.7

Подготовку брикетов перед спеканием проводили прессованием на ручном прессе и с использованием магнитно-импульсного прессования. Для эксперимента было получено 2 вида образцов. Первый - образцы в виде диска диаметром 9 мм и толщиной 1 мм. Второй тип – образцы в виде бруска с длиной 30 мм, шириной 3 мм и высотой 4 мм. Они были использованы для создания макетов топливного элемента различной конструкции.

Спекание мембран $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ с целью получения газоплотной керамики проводили в температурном режиме, представленном в таблице 3.2.2

Таблица 3.2.2 Температурный режим отжига таблеток BIFEVOX 0.3.

№ стадии	Температурный режим, °С	Скорость нагрева, °С/ч	Время выдержки, ч
1	20 - 460	100	—
2	460 - 520	50	—
3	520	—	1
4	520 - 850	100	—
5	850	—	6
6	850 - 540	100	—
7	540 - 400	50	—
8	400 - 20	100	—

Программа термической обработки объясняется, исходя из результатов по термической устойчивости образцов. На дилатометрических кривых для составов, принадлежащих γ -модификации, не наблюдается фазовых переходов, соответствующих смене симметрии кристаллических модификаций. Переход с незначительным изменением объема при 519.9°C и 525.4°C, соответственно при нагревании, при 462.7 и 448.6°C на кривой охлаждения можно отнести к переходу из γ в γ' -модификацию, без изменения симметрии решетки. Поэтому для получения плотной керамики и предотвращения растрескивания таблеток была применена многоступенчатая программа с выдержкой и медленной скоростью нагрева в температурных интервалах, соответствующих переходу $\gamma \leftrightarrow \gamma'$. Плотность спекания образцов, используемых для исследования физико-химических характеристик, определяли согласно методике 3.4. Не зависимо от условий получения брикетов и температуры спекания, плотность образцов имеет примерно одинаковые значения и близка к теоретически рассчитанным значениям. Пористость керамики составляет в среднем величину порядка 3-5%.

Далее проведена аттестация образцов по транспортным свойствам. Как было показано в [4], для кислородных концентрационных ячеек твердых электролитов BIMEVOX (где Me=Cu, Ti, Zr, Nb, Ta), система с примыкающими платиновыми электродами не работает при 500°C, хотя индекс кислород-ионного транспорта при этой температуре остается неизменным. В статье было предложено заменить платиновые электроды на электроды типа $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$. Поэтому в настоящей работе проведено исследование проводимости BIFEVOX с различными электродами. В одном случае в качестве электродов использовали Pt. В другом случае методом послойного прессования были получены композиты составов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ с соотношением $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (2:1). Импедансные диаграммы, полученные для композитов, по форме идентичны диаграммам,

полученным с платиновыми электродами, и описываются теми же эквивалентными схемами.

Из импедансных измерений для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_{11-\delta}$ были построены температурные зависимости проводимости. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства BIMEVOX. Значение энергии активации при высоких температурах составляют характерную для BIMEVOX величину 0.3-0.4 эВ.

На рис. 3.2.1-3.2.2 представлены температурные зависимости проводимости твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}$, синтезированных различными способами и с различными электродами.

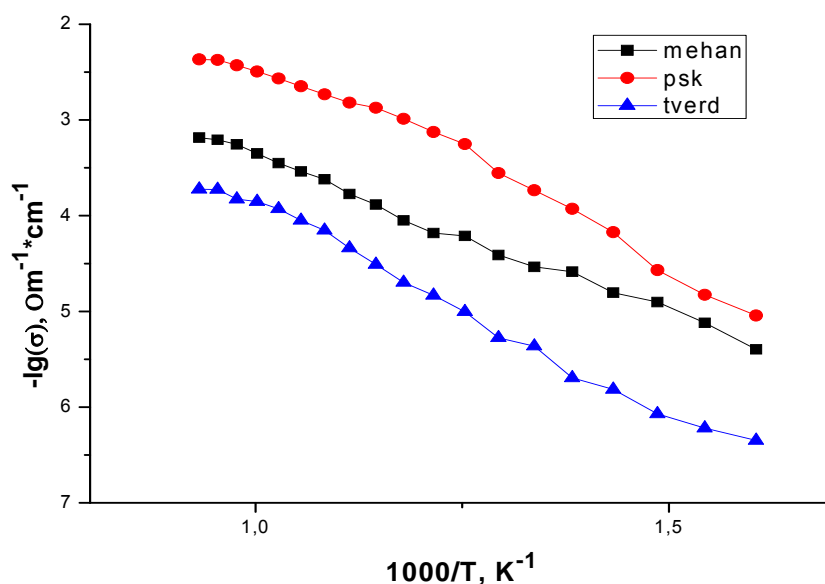


Рисунок 3.2.1 - Температурная зависимость электропроводности $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, синтезированного различными способами, с Pt электродами.

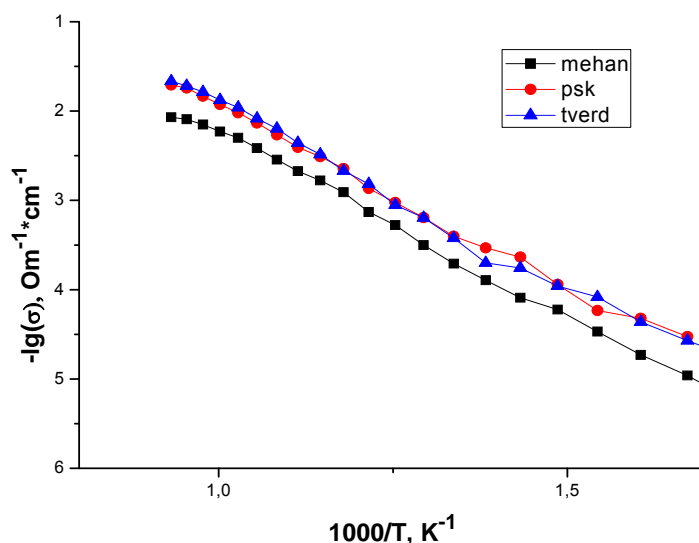


Рисунок 3.2.2 - Температурная зависимость электропроводности композита состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, соотношение $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (2:1), Состав $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ синтезирован различными способами.

Из приведенных зависимостей видно, что при использовании композитных электродов величина электропроводности существенно меньше зависит от метода синтеза и выше на 1-2 порядка, чем с использованием платиновых электродов.

Для выявления возможного взаимодействия материала электролита и электрода проведены электронно-микроскопические исследования спрессованных и отожженных композитов при различном соотношении $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ к $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ и термические отжики смесей порошков того же состава.

На рисунке 3.2.3 приведены изображения скола брикета композита с соотношением компонентов (2:1), полученные в отраженных электронах, а также рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствующие сигналам Bi, V, La и демонстрирующие распределение этих элементов. В таблице 3.2.3 – содержание элементов, рассчитанное из данных рентгеновского микроанализа. Аналогичные результаты получены для соотношения компонентов в композите (1:1).

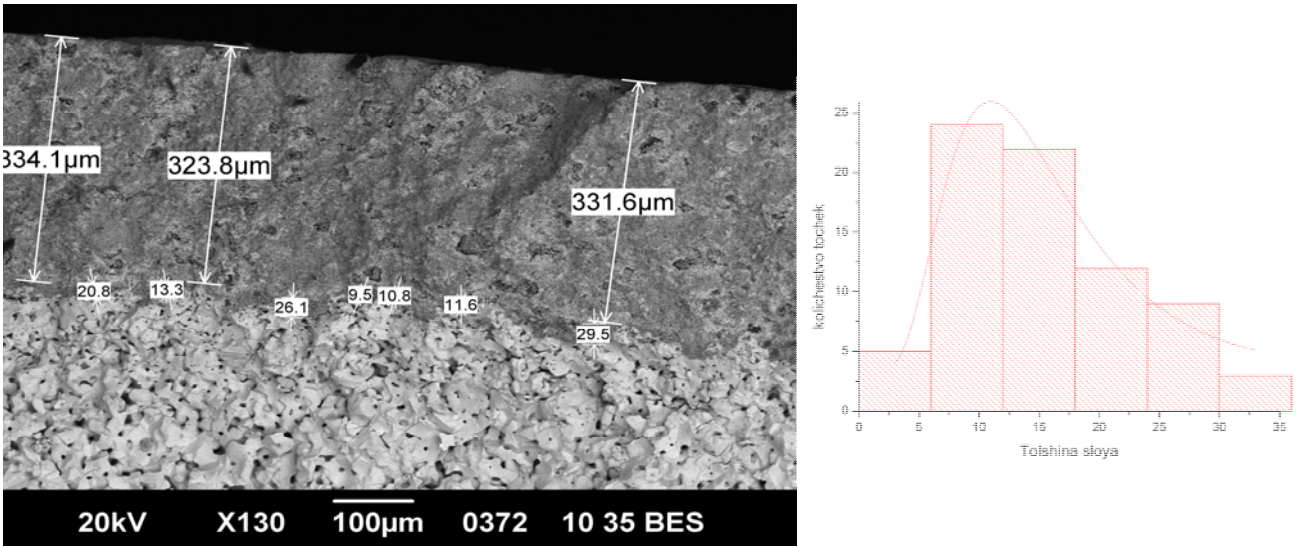


Рисунок 3.2.3 - Поперечный скол таблетки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ / $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, общий вид, с соотношением $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (2:1) и толщина промежуточного слоя

Таблица 3.2.3 Данные рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергиям, при последовательной съемке по точкам.

	La, at. %	Sr, at. %	Co, at. %	V, at. %	Fe, at. %	Bi, at. %	Расстояние, мкм

1	38.21	3.47	54.28			4.04	0.0
2	32.96	23.49	35.07			8.48	11.1
3	45.19	2.33	46.75			5.73	22.2
4	37.78	8.53	31.12		2.76	19.81	33.3
5	22.13	28.95	9.85	37.45		1.61	44.4 (межсл. гр.)
6	11.38	6.79		22.34		59.50	55.5
7			4.75	15.19	5.37	74.69	66.7
8			2.04	20.14	3.64	74.19	77.8
9				21.18	5.73	73.10	88.9
10				24.19	5.67	69.42	100.0

На границе электрод / электролит образуется межслоевая граница, толщина которой варьируется от 4 до 32 мкм, среднее значение составило 15 мкм. В состав границы входят лантан, стронций, кобальт, ванадий, и, в существенно меньшей степени, висмут. Для установления возможного фазового состава границы проведены отжики смесей порошков кобальтита лантана-стронция и BIFEVOX.

После каждой стадии отжига образцы подвергались РФА. Полученные результаты сведены в таблице 3.2.4. Как видно из таблицы, при 750°C кобальтит лантана-стронция и BIFEVOX реагируют между собой с образованием ряда промежуточных продуктов.

Элементный состав продуктов, определенный РФА, и состав межслоевой границы, определенный с помощью РЭМ, по соотношению компонентов, близки между собой. Таким образом, из-за взаимодействия компонентов электрода и электролита нежелательно использовать кобальтиты лантана-стронция как электроды для BIFEVOX при температурах выше 750°C.

Таблица 3.2.4. Фазы, образующиеся при последовательном отжиге $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ в соотношении (2:1) и (1:1).

T, °C	Фазы
500	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$
600	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$

700	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}, \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$
750	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}, \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}, \text{LaVO}_4, \text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$
800	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}, \text{LaVO}_4, \text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$
840	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}, \text{LaVO}_4, \text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$

Оценено также влияние соотношения компонентов композита на проводимость BIFEVOX. При соотношении компонентов (1:1) проводимость немного выше, что также соответствует сделанным выводам об образовании промежуточных продуктов в системе, т.к. основным продуктом взаимодействия является ванадат лантана, количество которого будет тем меньше, чем меньше атомов лантана в слоевой границе.

С точки зрения модификации электропроводящих свойств BIFEVOX представляет интерес создание композита на его основе с использованием нанодисперсного порошка оксида висмута, являющегося хорошим кислородпроводящим материалом.

Нано – порошок Bi_2O_3 был получен методом лазерного испарения. С помощью РФА было установлено, что материал однофазен и представляет собой $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с тетрагональной структурой.

Композит состава $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta} / \text{Bi}_2\text{O}_3$ получен смешением порошков $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}$ и Bi_2O_3 с массовой долей оксида висмута 5 масс.%, 10 масс.%, 15 масс.%. Далее исследуемые порошки перетирали в мельнице в течение 15 минут и отжигали в виде таблеток и брусков при температуре 750°C.

Из данных дилатометрического анализа выявлено, что при спекании образцов не происходит фазовых переходов, а сам процесс наиболее интенсивно протекает в интервале 550-750°C. Для спеченных образцов с помощью РЭМ исследован скол таблетки композита. Результат для состава $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta} / 5\%\text{Bi}_2\text{O}_3$ приведен на рисунке 3.2.4. Установлено, что таблетка однородная, пористая. По данным энергодисперсионного микроанализа установлено, что формула исследуемого твердого раствора отвечает составу $\text{Bi}_{4.00\pm 0.04}\text{Fe}_{0.2\pm 0.02}\text{V}_{1.64\pm 0.02}\text{O}_{11-\delta}$. Наблюдаются несколько заниженные значения содержания железа и ванадия. Однако, при большом увеличении на сколе таблетки видны включения, контрастные по сравнению с основной фазой, идентифицировать которые не удалось. Это могут быть либо глубокие поры, либо микровключения другого состава, в частности, содержащие как раз атомы железа и ванадия. С другой стороны, атомы висмута из

нанопорошка оксида висмута, могли достроить подрешетку Bi-O в BIFEVOX, и тогда вторая подрешетка оказалась дефицитной по металлам.

Методом импедансной спектроскопии была исследована электропроводность полученных композитов с Pt – электродами и в виде $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ / $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ / $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + \text{Bi}_2\text{O}_3$. Температурные зависимости электропроводности исследуемых композитов представлены на рисунке 3.2.4-3.2.5.

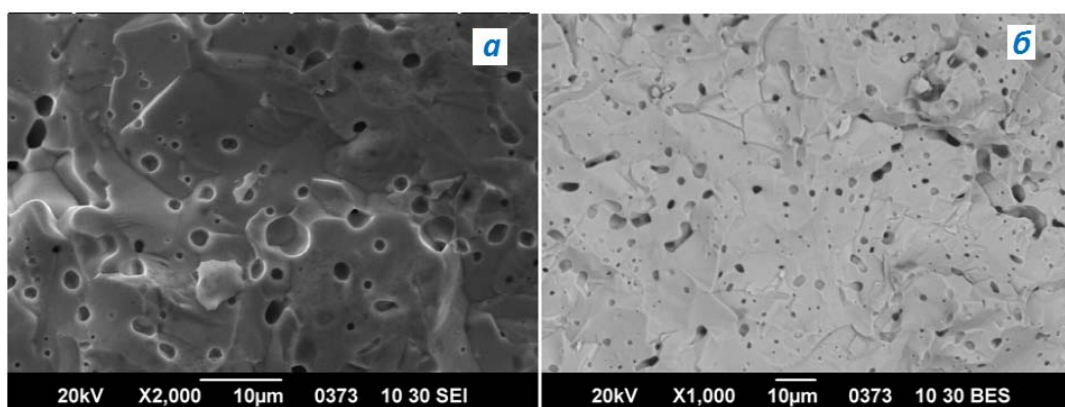


Рисунок 3.2.4. - Общий вид зерен: а-изображение во вторичных электронах, б-в отраженных электронах.

Как видно из рисунков, малые количества добавки увеличивают проводимость почти на полтора порядка, не меняя характера температурной зависимости, а с ростом концентрации оксида висмут происходит ее падение.

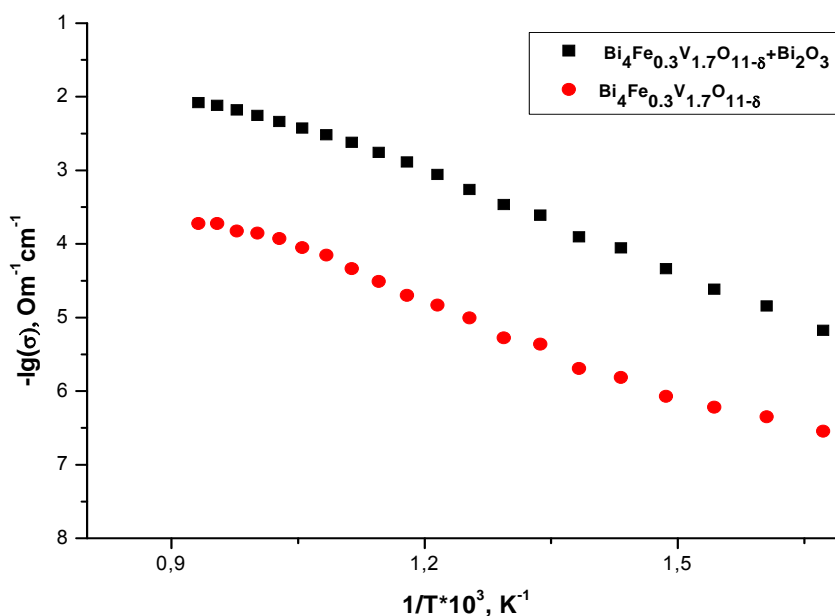


Рисунок 3.2.4 - Температурная зависимость проводимости для композита и твердого раствора BIFEVOX, с платиновыми электродами.

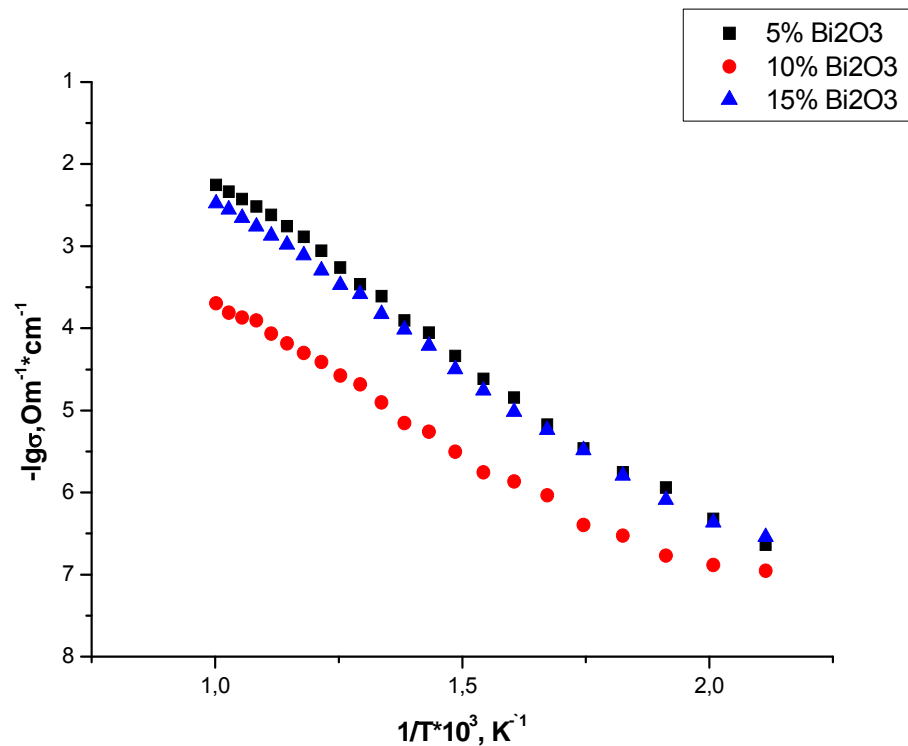


Рисунок 3.2.5 - Температурная зависимость проводимости для композитов с электродами состава $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3 + Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta}$.

Для проведения модельного эксперимента с мембраной BIFEVOX был осуществлён сбор ячеек, одна из которых, с конструкционной точки зрения, реализуют плоскую модель топливного элемента, а вторая – трубчатую. В первой ячейке использовали герметизирующий агент – тефлон. Во второй ячейке для герметизации использован силиконовый герметик.

Вид плоской ячейки приведен на рисунке 3.2.6. Для ее изготовления электролит 1 в виде таблетки тщательно отшлифовывается наждачной бумагой с обеих сторон. Электродные материалы 3 в виде пасты наносятся вместе с платиновыми контактами 2 на электролит методом окрашивания, с последующим отжигом при $750^\circ C$ в течение 1 часа. Как показано на рисунке 3.2.6 (б) таблетка крепится таким образом, чтобы верхний электрод (катод) находился в воздушной атмосфере, а нижний (анод) - в среде топливного газа. Для обеспечения стабильного контакта был сконструирован дополнительный механический прижим (рис. 3.2.6 а). Следующим шагом осуществляется герметизация ячейки. В случае, если в качестве герметизирующего агента выступает тефлон, все действия выполняются аналогично, за исключением стадии нанесения мелкодисперсного высокотемпературного стекла, при этом механический прижим играет несущую роль и непосредственно удерживает тефлоновую прокладку вместе с таблеткой на торце трубки.

В ячейке с тефлоновой прокладкой оба электрода были платиновыми.

При создании ячейки трубчатого типа электролит 1 (рисунок 3.2.7), имеющий сквозное отверстие по все длине, своим торцом соединяется с медной трубкой при помощи силиконового герметика 4, как показано на рисунке 3.2.8. Предварительно внутри бруска закрепляется платиновый контакт 3, выполненный в виде спирали для лучшего контакта с образцом.

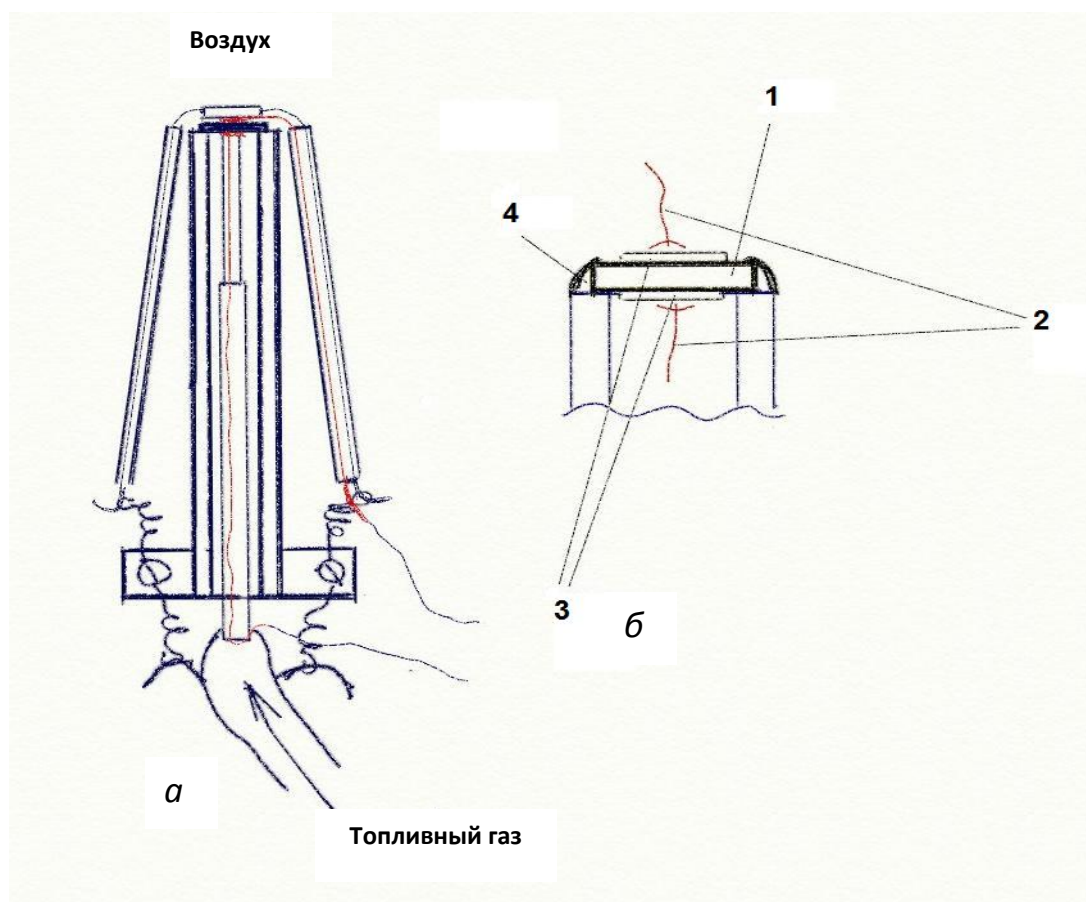


Рисунок 3.2.6 - *а* – вид ячейки при фронтальном разрезе; *б* – основные части ячейки

На этом же этапе наносятся по методу окрашивания электроды 5, полученные в виде пасты, при этом в качестве внутреннего электрода использовали Pt, а в качестве внешнего - $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$. С другого торца к бруску крепится алундовая соломка для более эффективного поддержания желаемой среды внутри бруска. Полученная конструкция затем помещается между нагревательными элементами 2 таким образом, чтобы область герметизации оказались вне зоны нагрева.

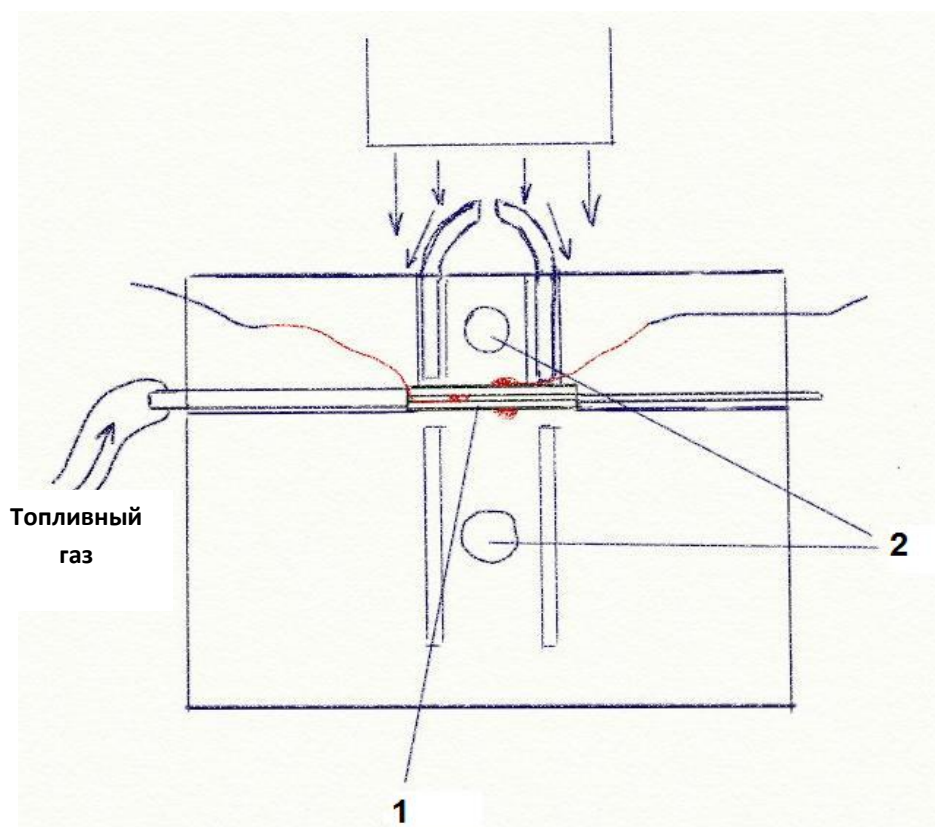


Рисунок 3.2.7 - Фронтальный разрез ячейки трубчатого типа с силиконовым герметиком в качестве герметизирующего агента

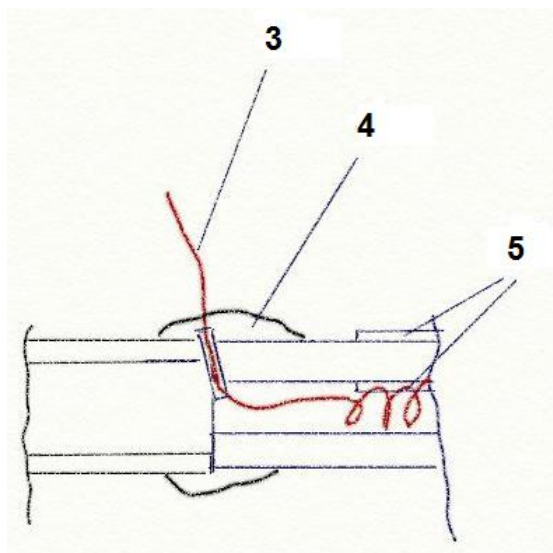


Рисунок 3.2.8 - Зона герметизации ячейки

Ячейка с тефлоновой прокладкой герметизируется путем нагрева зоны герметизации до 480°C , с последующим охлаждением до рабочей температуры 420°C .

Измерения на ячейке планарного типа

Ячейка с тефлоновой прокладкой

Основной особенностью такого рода ячейки является значительно меньший диапазон рабочих температур, что связано главным образом с температурой плавления тефлона. Однако, как показали результаты эксперимента, такая ячейка обладает

сравнительно высокими значениями пиковой мощности даже при узком диапазоне возможных рабочих температур. При пропускании водорода через ячейку при $T=420^{\circ}\text{C}$ равновесная ЭДС ячейки составила 133 мВ, что составляет 20% от теоретического значения 663 мВ. При этой же температуре была снята вольтамперная характеристика, которая изображена на рисунке 3.2.9.

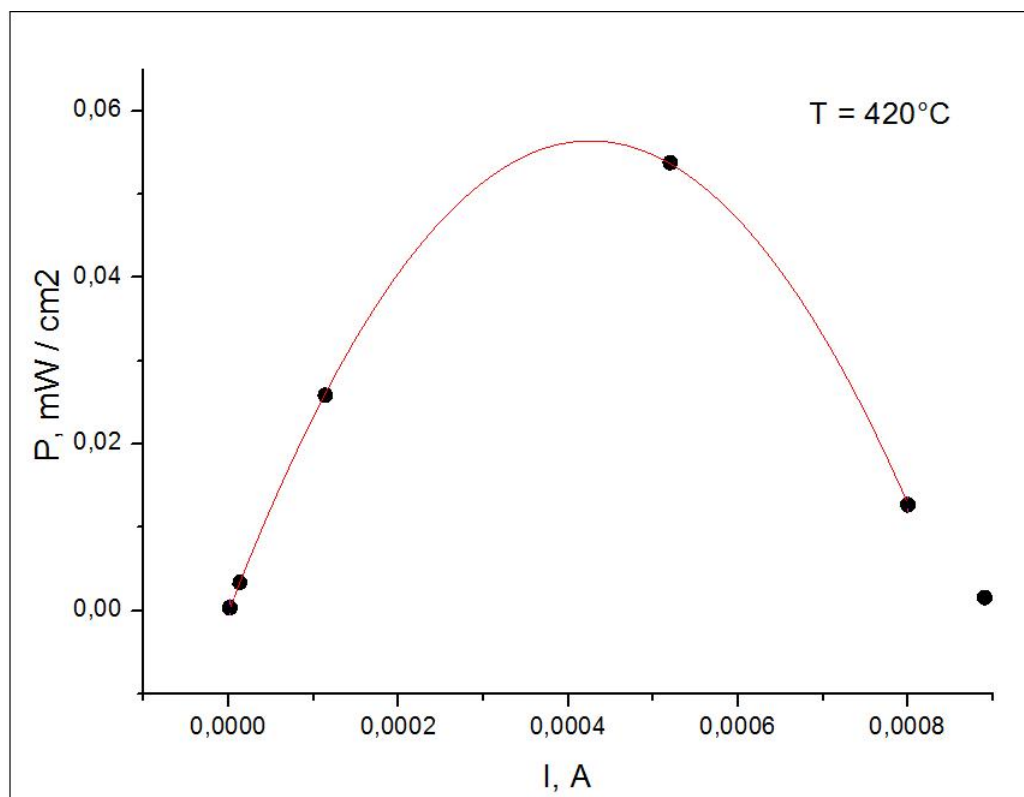


Рисунок 3.2.9 - Вольтамперная характеристика ячейки планарного типа с тефлоновой прокладкой

Пиковая мощность при данных условиях равна $0,054$ мВт/см². Однако, как и предполагалось срок действия такой ячейки, как правило, невелик из-за жёстких условий, которым подвергается прокладка, в чем и состоит основной недостаток такого подхода.

Измерения на ячейке трубчатого типа

Измерения на ячейке трубчатого типа проведены в интервале температур от 450°C до 600°C с шагом в 50°C при непрерывном потоке водорода внутрь бруска при изменении последовательно подключенного сопротивления. Результаты фиксировали с параллельно подключенного вольтметра.

Верхний предел температуры для данной ячейки также ограничен, так как герметизирующий агент, в данном случае силиконовый герметик, находится непосредственно вблизи области нагрева и при повышении температуры выше некоторого

критического значения начинает терять свои физические свойства. Тем не менее, возможная рабочая температура всё же выше, чем для ячейки с тефлоновой прокладкой.

При 600°C равновесная ЭДС ячейки достигает 325 мВ, что составляет 38.8 % от теоретического значения 836 мВ. Как видно из данных таблицы 3 зависимость ЭДС от температуры нелинейная и в интервале от 500°C до 550°C изменяется меньше по сравнению с соседними интервалами. Так как данные регистрировали при нагревании, то, как уже известно, в данном интервале температур происходит полиморфное превращение, поэтому вполне возможно, что нелинейность вызвана протеканием побочных процессов в электролите.

На рисунке 3.2.10 изображены полученные вольтамперные характеристики.

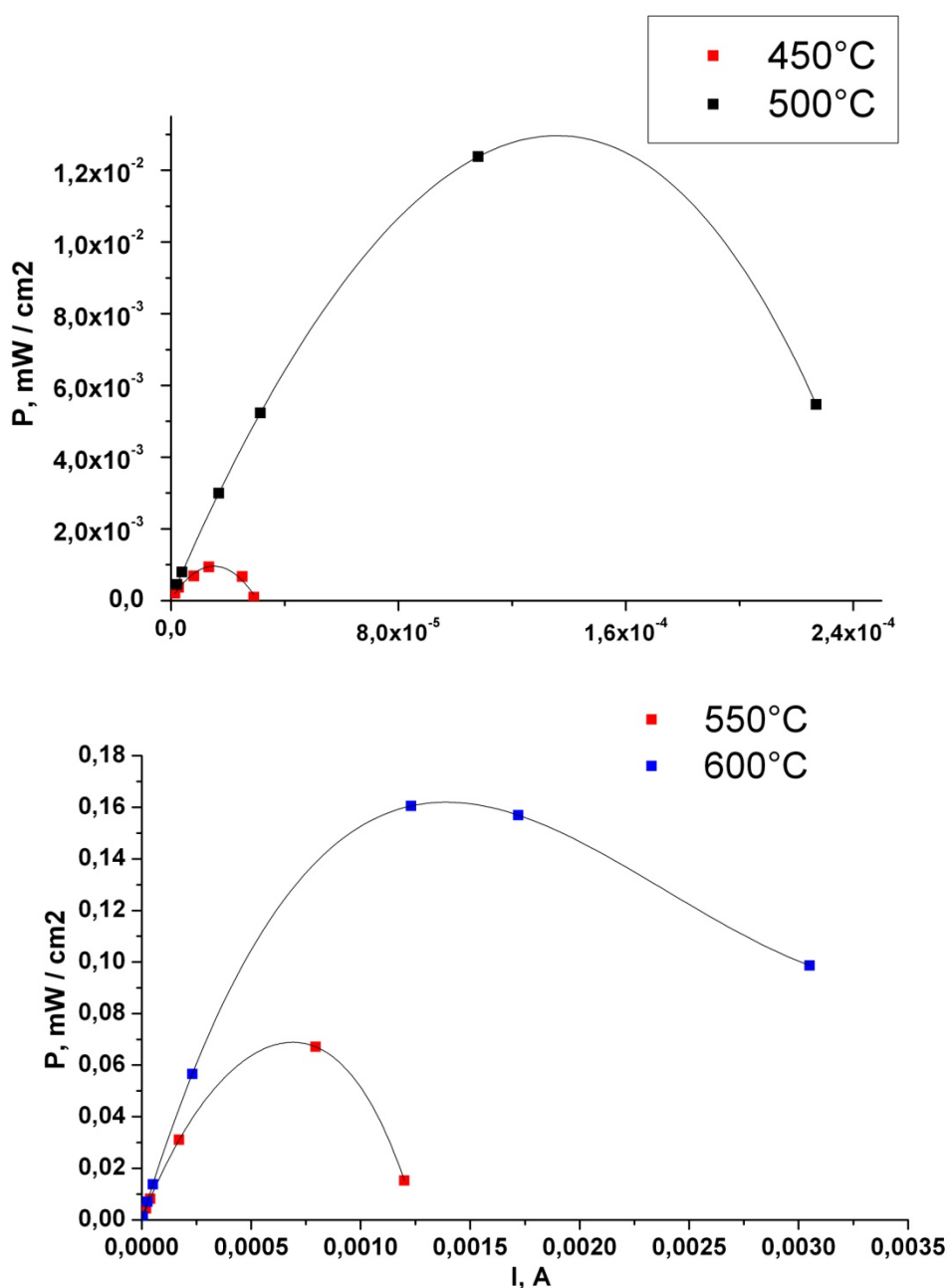


Рис.3.2.10 Вольтамперные характеристики ячейки трубчатого типа при различных температурах

Зависимость пиковой мощности от температуры приведена в таблице 3.2.5. Как видно из данных таблицы, для неё также характерен нелинейный рост. Значение пиковой мощности резко возрастает при переходе от 450°C к 500°C, после чего происходит замедление её роста в интервале от 500°C до 550°C. После 550°C вновь отмечается постепенное увеличение скорости роста. Такая зависимость, скорее всего, обусловлена протеканием процессов полиморфного превращения типа $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ в области температур 519-525°C. Таким образом, измерения на ячейке трубчатого типа с применением BIFEVOX в качестве электролита целесообразно проводить при температуре выше 550°C, но ниже 750°C, т.к. затем возможно взаимодействие электролита и электрода. При температуре меньше 500°C лучшие результаты можно получить от ячейки с тефлоновой прокладкой. Для сравнения, при 450°C пиковая мощность трубчатой ячейки составляет $9.3 \cdot 10^{-4}$ мВт/см², а при 420°C пиковая мощность ячейки с тефлоновой прокладкой на два порядка выше - 0.054 мВт/см².

Таблица 3.2.5 Зависимость пиковой мощности ячейки от температуры

Т, °C	Р _{макс.} , мВт/см ²
450	$9.3 \cdot 10^{-4}$
500	0.012
550	0.067
600	0.161

Отклонение равновесных ЭДС от теоретического значения, вероятнее всего, связано с замедленным протеканием фарадеевских процессов разряда кислорода на платиновом аноде, что требует поиска других электродов, устойчивых в среде водорода и позволяющих получать близкие к теоретическим значения ЭДС при более низких температурах.

Изготовление и испытание мембран на основе фаз $Ba_2(In_{1-x}M_x)_2O_{5+\delta}$

Основываясь на предварительных результатах, из областей гомогенности твердых растворов $Ba_2(In_{1-x}W_x)_2O_{5+3x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.67$) и $Ba_2(In_{1-x}Al_x)_2O_5$ ($0 \leq x \leq 0.2$) были выделены наиболее перспективные составы $Ba_2In_{1.9}W_{0.1}O_{5.15}$ и $Ba_2In_{1.8}Al_{0.2}O_5$, характеризующиеся высокими значениями электропроводности, а потому интересные для исследования в качестве мембранных материалов для электрохимических устройств.

Образец состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ был получен твердофазным методом, а образец $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_5$ – по растворной технологии, согласно методикам, приведенным в разделе 3.1.1. Полученные порошки были аттестованы методом рентгенофазового анализа, подтверждена их однофазность. Оба образца характеризуются структурой типа брунмиллерита, описываются в орторомбической симметрии (пространственная группа $Icmm$). Значения параметров таковы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$: $a= 5.891 \text{ \AA}$, $b= 16.70 \text{ \AA}$, $c= 6.020 \text{ \AA}$; $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_5$: $a= 5.925 \text{ \AA}$, $b= 16.64 \text{ \AA}$, $c= 6.017 \text{ \AA}$.

При температурах выше $720\text{-}750^\circ\text{C}$ для обоих составов наблюдается структурный переход, сопровождающийся разупорядочением вакансий кислорода и постепенным повышением симметрии структуры до тетрагональной. Это ограничивает верхний температурный интервал практического использования данных материалов.

Данные РФА для образцов, предварительно обработанных в парах воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.), показали, что в процессе внедрения воды в структуру сложных оксидов структурных изменений не происходит. Данный факт является благоприятным, поскольку при работе мембраны в повышенных парциальных давлениях паров воды не будет наблюдаться растрескивания керамики. Также была доказана устойчивость образцов при их длительной обработке в атмосфере с высокой влажностью. Гидролизного разложения не происходило, образцы оставались однофазными.

Из полученных образцов была приготовлена керамика по методике, описанной в разделе 3.1.3.1. Пористость полученных керамических мембран была менее 5%.

Для оценки термической устойчивости образцов были проведены ТГ-, ДСК- и масс-спектроскопические исследования в атмосфере влажного воздуха, либо влажного аргона. При нагреве-охлаждении наблюдались обратимые изменения массы, связанное с удалением-внедрением воды. Удаление других возможных летучих компонентов (CO_2 , O_2) обнаружено не было (данные масс-спектрометрии). Согласно результатам дифференциально-сканирующей калориметрии потеря массы сопровождается эндотермическим эффектом.

Результаты исследований представлены на рис.3.2.11-3.2.12. Изменения массы образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ приведены в пересчете на количество моль воды, приходящихся на формульную единицу сложного оксида (наблюдается практически полное заполнение имеющихся в структуре вакансий кислорода). Можно видеть, что основная потеря массы наблюдается в интервале температур $200\text{-}400^\circ\text{C}$ и полностью стабилизируется выше 800°C . При охлаждении образцы полностью восстанавливают исходное значение массы (Рис.3.2.11).

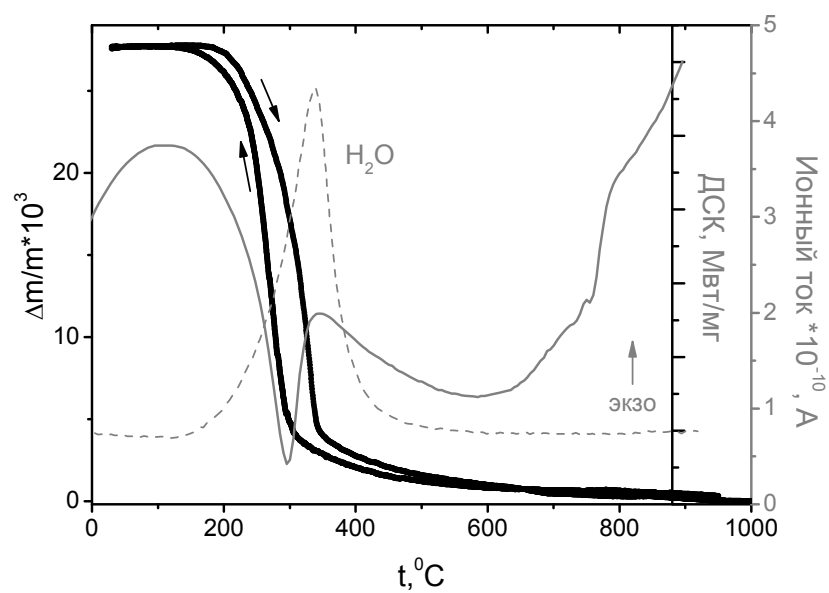


Рис.3.2.11. Данные ТГ, ДСК и масс-спектрометрии для образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_5$. Результаты получены в атмосфере влажного Ar ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.) при нагреве и охлаждении.

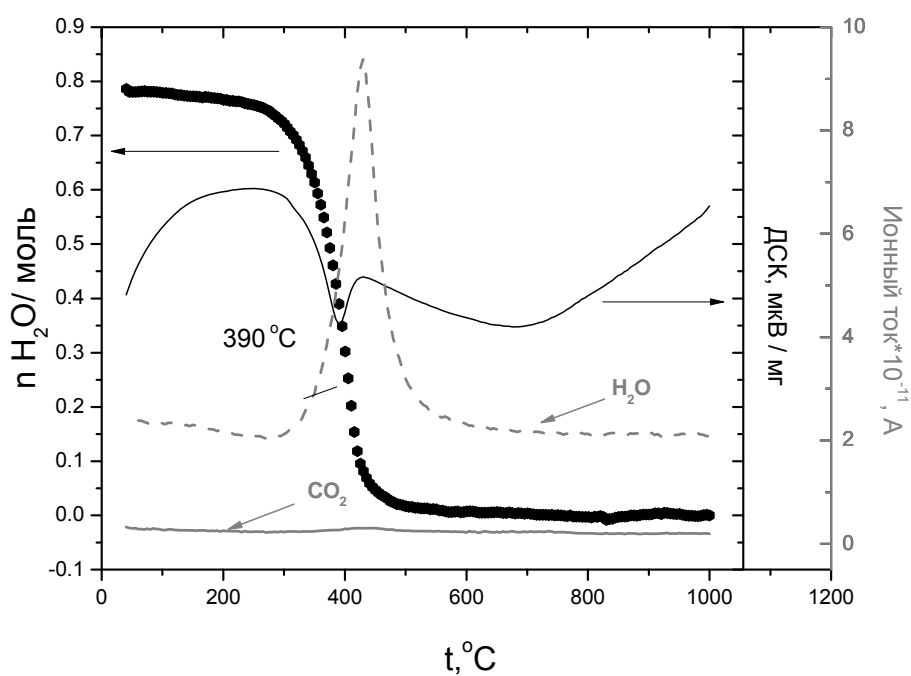


Рис. 3.2.12. Данные ТГ, ДСК и масс-спектрометрии для образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ (используется атмосфера влажного воздуха)

Термоциклирование образцов в сухой атмосфере не приводит к изменениям массы, что подтверждает, отсутствие эффектов, связанных с выделением-поглощением кислорода.

Таким образом, полученные результаты позволили установить температурные интервалы процессов гидратации-дегидратации, а другими словами, температурную область работы данных образцов в качестве протонных мембран (например, для датчика влажности). Рабочий интервал температур следующий: 150-500°C.

Была также выполнена аттестация полученных керамических образцов по электрическим свойствам. Основные измерения были проведены при двух граничных интервалах влажности, в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной атмосферах ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2}$ атм.), что позволило выявить максимальный предел чувствительности проводимости при смене влажности.

На рис.3.2.13 представлены типичные годографы импеданса, полученные в атмосфере сухого и влажного воздуха для образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$. Для расчета электропроводности использовали значение сопротивления, полученное путем обработки высокочастотной части спектра в соответствии с представленной эквивалентной схемой.

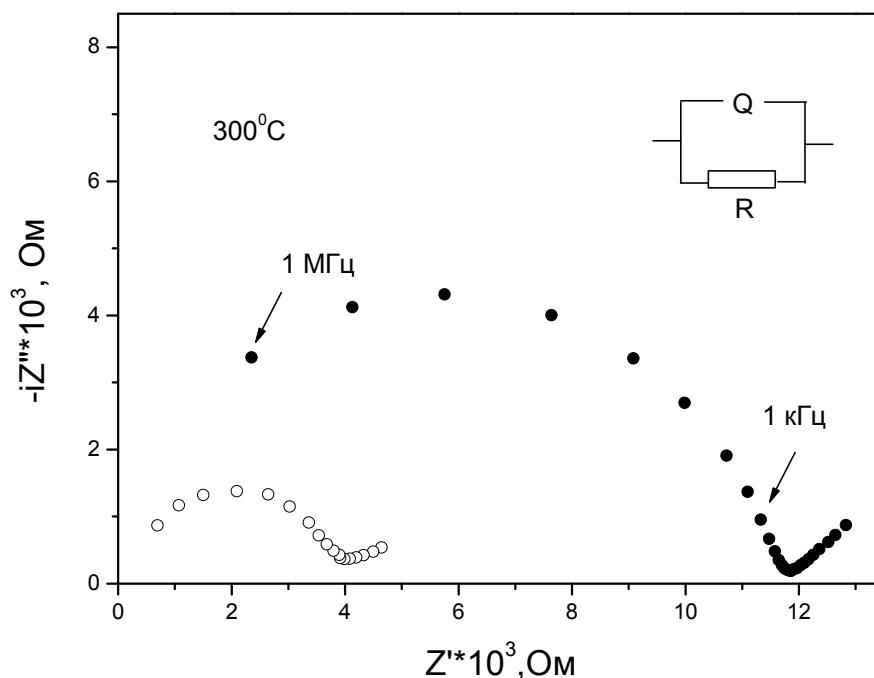


Рис. 3.2.13. Годографы импеданса, полученные в сухой (●) и влажной (○) атмосфере для образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$

Температурные зависимости электропроводности исследованных образцов приведены на рис. 3.2.14. Видно, что влияние влажности начинает проявляться при температурах ниже 650°C и выражается в существенном увеличении общей электропроводности (на $\sim 1\text{-}1.5$ порядка величины). Наибольшая чувствительность к присутствию паров воды наблюдается в интервале температур ниже 500°C и говорит о возможности реализации протонного переноса. Величина проводимости $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ достаточно высока и составляет во влажной атмосфере $0.4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 400°C . Для состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_5$ данные чуть хуже: $1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при этих же условиях.

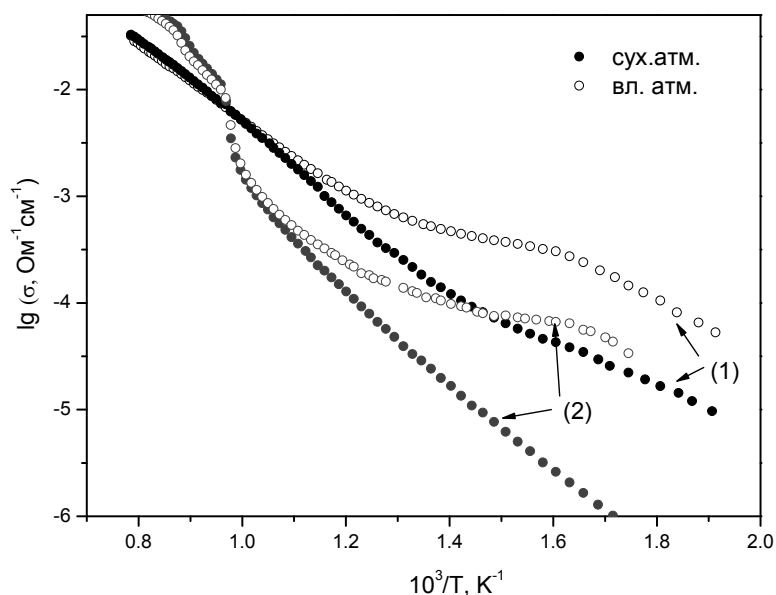


Рис. 3.2.14. Политермы проводимости для составов (1) $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$, (2) $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_5$, полученные в сухой и влажной атмосферах

Для установления устойчивости образцов в восстановительной атмосфере электрические измерения были проведены при широком варьировании парциального давления кислорода. Кроме того, эти данные позволили провести дифференциацию проводимости и более конкретно определить вклад протонного переноса.

На рис. 3.2.15. приведены зависимости электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ в атмосферах с различной влажностью для ряда температур.

Можно видеть, что зависимости носят монотонный характер. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо структурных переходов или процессов, связанных с

разрушением фазы, то есть образец остается стабильн в восстановительной атмосфере вплоть до $p_{O_2} = 10^{-16}$ атм.

В сухой атмосфере в области высоких p_{O_2} полученные зависимости имеют положительный наклон, что указывает на появление некоторого вклада электронной проводимости р-типа. С уменьшением парциального давления кислорода, концентрация дырочных носителей падает, поэтому закономерно снижается и общая электропроводность образца. В интервале средних значений p_{O_2} доминируют атомные дефекты – это область электролитической проводимости, на которую не влияет изменение p_{O_2} . С ростом температуры электролитическая область расширяется.

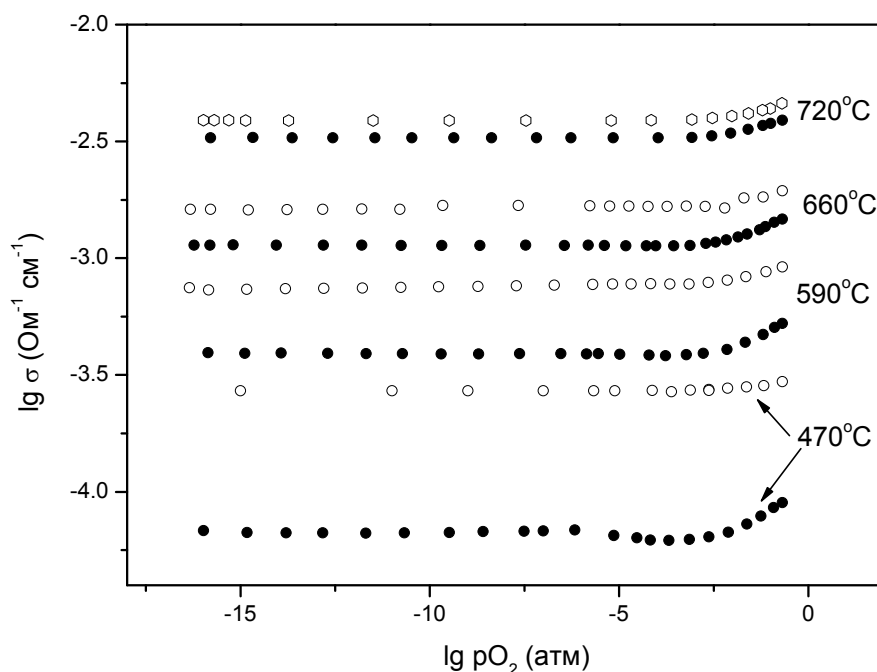


Рис. 3.2.15. Зависимости электропроводности $Ba_2In_{1.9}W_{0.1}O_{5.15}$ от парциального давления кислорода.

При переходе к влажной атмосфере наблюдается значимое увеличение электропроводности в электролитической области, при этом вклад дырочной составляющей существенно снижается (тангенс угла наклона зависимостей " $\lg \sigma - \lg p_{O_2}$ " уменьшается).

Предполагая, что в общая проводимость складывается из ионной ($\sigma_{\text{ион}}$) и электронной ($\sigma_{\text{эл}}$), она быть описана следующим образом:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + A(p_{\text{O}_2})^{1/4} \quad (3.2.1)$$

Аналитическая обработка экспериментальных данных в соответствии с уравнением (3.2.1), позволила определить значения $\sigma_{\text{ион}}$ и $\sigma_{\text{эл}}$. Расчет ионных чисел переноса осуществляли в соответствии с выражением:

$$t_{\text{ион}} = \frac{\sigma_{\text{общ}}}{\sigma_{\text{ион}}} \quad (3.2.2)$$

Данные приведены на рис.3.2.16. Видно, что во влажной атмосфере вклад ионного переноса при температурах ниже 600°C становится преобладающим (число переноса составляет более 80%).

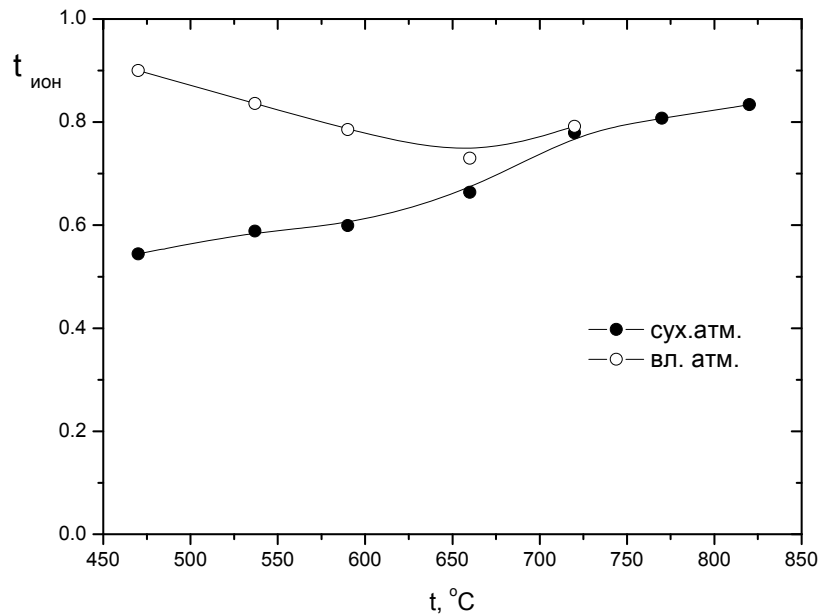


Рис. 3.2.16. Температурная зависимость расчетных чисел переноса ионов в атмосферах различной влажности для образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$

Далее, предполагая, что в сухой атмосфере ионная проводимость определяется переносом ионов кислорода, и ее величина слабо зависит от парциального давления паров воды $(\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}} = \sigma_{\text{O}^{2-}}$, была оценена протонная проводимость как разница значений ионной проводимости в сухой и влажной атмосферах: $\sigma_{\text{H}^+} = (\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}} - (\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}$. Дифференциация общей электропроводности на составляющие представлена на рис. 3.2.17. Можно видеть, что ниже 750°C температурные зависимости кислородно-ионной и дырочной составляющих проводимости носят линейный характер. Кажущиеся энергии активации близки и составляют ~1 эВ. При температурах 750-850°C наблюдается переходная область, где кислородно-ионная проводимость значительно возрастает, что, вероятно,

является следствием структурной трансформации. Значимый вклад протонного переноса появляется при температурах ниже 650 °С и становится доминирующим ниже 500 °С.

Аналогичные результаты были получены и для образца состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_5$.

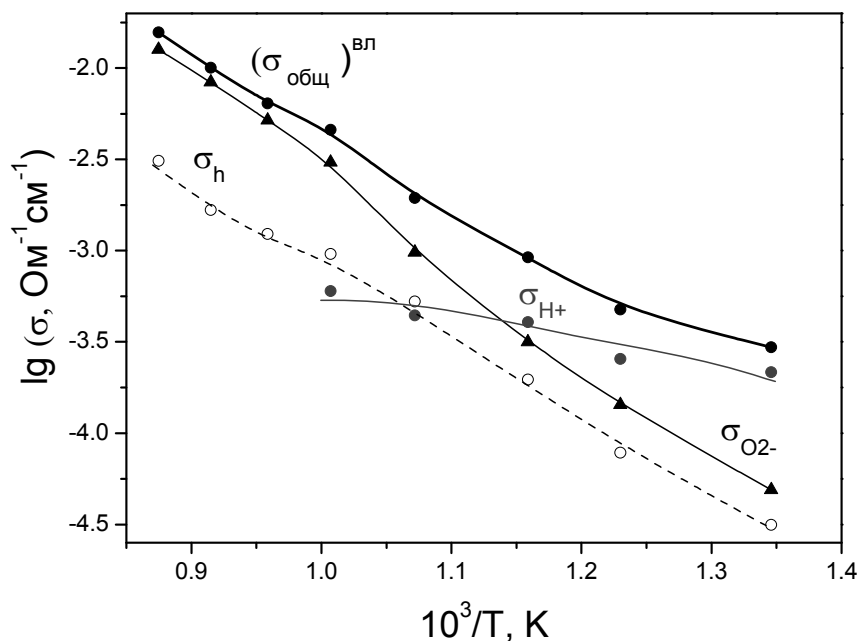


Рис. 3.2.17. Температурная зависимость общей и парциальных проводимостей образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ во влажной атмосфере

Таким образом, в ходе исследований было показано, что из порошков состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_5$ удастся получить достаточно плотные керамические образцы, сохраняющие свою устойчивость при термоциклировании в атмосферах с высокой влажностью. Образцы характеризуются значительной чувствительностью к парам воды в газовой фазе и характеризуются униполярной протонной проводимостью при температурах ниже 500 °С. Это позволяет прогнозировать перспективность их использования в качестве датчиков влажности (сенсоров на газообразную воду) с температурной областью функционирования 200-500°С, а также в качестве протонных мембран в водородно-воздушном топливном элементе.

4 Отчет по обобщению и оценке результатов исследования

4.1 Сопоставление и обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований

В настоящее время поиск новых материалов с заданными свойствами идет в направлении модифицирования уже известных и хорошо изученных сложнооксидных матриц. Так, одним из наиболее распространенных способов улучшения электропроводности является введение в структуру соединений гетеро- или изовалентного допанта. Для перовскитоподобных фаз со структурным разупорядочением, в частности, для оксидов типа браунмиллерита $A_2B_2O_5[V_O^\times]_1$, изначально содержащих большое количество структурных вакансий кислорода V_O^\times , используется допирование донорной примесью, приводящее к росту проводимости за счет разупорядочения дефектов при частичном снижении их концентрации [4-7]. Однако изовалентное допирование данного класса оксидов также является перспективным. Изовалентный допант не уменьшает количество кислородных вакансий, но изменяет характеристики связи элемент-кислород, что в ряде случаев дает возможность управлять температурами структурных переходов и может способствовать увеличению подвижности ионных носителей тока [8-10]. Оба подхода вызывают интерес исследователей в отношении индата бария $Ba_2In_2O_5$, который проявляет как кислородно-ионную, так и протонную проводимость преимущественно в области средних температур. Величина его проводимости, однако, невысока из-за эффекта упорядочения дефектов [11-13, 15-16]. Кроме того $Ba_2In_2O_5$ подвергается фазовому переходу при внедрении воды, что также затрудняет возможность его практического использования.

Материалы керамических мембран с кислородно-ионной проводимостью (чисто ионные или смешанные ионно-электронные проводники) имеют способность к селективному транспорту кислорода в виде потока ионов при высоких температурах [10, 11]. Типичным материалом мембран с ионной проводимостью является ZrO_2 , допированный различными компонентами, например, Y_2O_3 или Sc_2O_3 . Эти материалы имеют высокую кислородно-ионную проводимость лишь при достаточно высоких температурах 700-1000°C. Для применения при низких температурах (300-700°C) предлагаются такие материалы как допированный CeO_2 , галлаты лантана ($LaGaO_3$), допированный Bi_2O_3 и семейство BIMEVOX [14]. Однако, для этих материалов до сих пор не решены проблемы механической и химической совместимости, устойчивости.

Основной целью настоящей работы явилась разработка оптимальных составов, методов получения и аттестации ультрадисперсных перовскитоподобных оксидных материалов с уникальным сочетанием электротранспортных характеристик, термомеханических свойств, пористости, газопроницаемости и газообмена для создания мембран газового разделения, топливных элементов, каталитических реакторов.

Как следует из анализа литературных данных, среди разнообразных представителей семейств перовскитоподобных сложных оксидов можно выделить составы, обладающие высокой кислородно-ионной проводимостью; составы, позволяющие получить высокие значения протонной проводимости; а также представителей со смешанной или преимущественно электронной проводимостью. Возможно получение как высокоплотных, так и проницаемых мембран, с достаточно большими скоростями обмена кислородом. В литературе предлагаются многочисленные способы получения перовскитоподобных соединений, начиная с традиционного керамического способа и заканчивая различными вариациями синтезов через жидкие прекурсоры, или с использованием ультра- или наноразмерных исходных компонентов. Тем не менее, наиболее существенными проблемами при создании электрохимических устройств являются подбор оптимальных составов и способов получения ультрадисперсных материалов, обладающих с одной стороны, химической и механической стойкостью, совместимостью и стабильностью, с другой стороны, приемлемыми значениями ионной и/или электронной проводимости.

На основании анализа и обобщения большого объема зарубежной и отечественной литературы, проведения прогнозных экспериментальных исследований выбраны для дальнейшего изучения и использования различные способы синтеза и составы порошков с ультрамалыми частицами. Рассмотрены особенности состава, структуры, функциональных характеристик соединений с различными вариациями перовскитной структуры. Выбраны составы перовскитоподобных соединений, в наибольшей степени отвечающие тем или иным заданным характеристикам. Например, наиболее перспективными материалами с высокой протонной проводимостью являются индаты бария со сложными вариантами допирования в различные подрешетки. Имеется целый ряд кислородно-ионных проводников, с достаточно малой или исчезающей долей электронной проводимости, например, некоторые представители семейства BIMEVOX.

В ходе проведения экспериментальной работы выбраны условия и реализованы многочисленные синтезы однофазных ультрадисперсных порошков слоистых соединений двойных перовскитов, перовскитов со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке, перовскитов с различными вариациями искажения кристаллической решетки.

Разработаны оптимальные способы получения ультрадисперсных материалов для мембран и катализаторов, в том числе твердофазный метод, растворные (методы «мягкой» химии), механоактивация, СВС-метод. Получены сложнооксидные фазы семейств перовскита, браунмиллерита, BIMEVOX. Исследованы процессы, протекающие при синтезе: проведена идентификация фазового состава полупродуктов; изучено влияние условий приготовления прекурсоров и проведения отжига на состав формирующихся фаз. Определена структура полученных фаз, рассчитаны кристаллохимические параметры, выявлены фазовые переходы, описаны эффекты упорядочения в катионной и анионной подрешетках. Установлены области термодинамической устойчивости фаз. Исследованы процессы спекания керамики, определены состав, морфология поверхности, открытая и закрытая пористость, коэффициенты термического расширения. Проведено комплексное исследование транспортных свойств оксидов (проводимость, числа переноса). Проведено моделирование дефектной структуры и механизмов электро- и массо- переноса исследуемых оксидов. Получены фазы с высокой ионной (кислородной, протонной) проводимостью. Материалы апробированы в качестве мембран в различных электрохимических устройствах.

В своей работе мы подтвердили перспективность частичного допирования индата бария изовалентным допантом меньшего радиуса – Al^{3+} и гетеровалентным допантом W^{6+} . Установили область гомогенности твердых растворов $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$, показали, что при допировании удастся добиться существенного улучшения электрических свойств, роста как кислородно-ионной проводимости (сухая атмосфера), так и протонной проводимости (влажная атмосфера). При этом высокие значения униполяной протонной проводимости реализуются для данных образцов в средней области температур 200–500°C. Отметим, что поиск именно среднетемпературных протонных проводников в последние годы стал достаточно актуальной задачей, поскольку использование такого рода мембран позволяет снизить рабочие температуры электрохимических устройств. Полученные нами образцы не уступают по величине протонной проводимости ряду перспективных протоников, описанных в литературе.

Кроме того, введение как изо-, так и гетеровалентного допанта позволило несколько снизить количество воды, внедряющейся в структуру, поэтому структурно-химическая трансформация, характерная для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, для изученных нами образцов не проявляется, керамика на их основе достаточно устойчива и не теряет своих характеристик при термоциклировании в атмосфере с высокой концентрацией паров воды. Это позволяет прогнозировать перспективность их использования в качестве датчиков влажности (сенсоров на газообразную воду) с температурной областью

функционирования 200-500°C, а также в качестве протонных мембран в водородно-воздушном топливном элементе.

Влажность газов, жидкостей и твердых материалов – один из важных показателей в технологических процессах. Влажность газов, например, необходимо измерять в сушильных установках, при очистке газов, в газосборниках, при кондиционировании воздуха и т.д. В воздухе всегда содержится определенное количество влаги в виде водяного пара. Там, где наличие водяного пара приводит к возникновению химических, физических и биологических процессов или оказывает влияние на эти процессы, большое значение имеет постоянный контроль за влажностью воздуха. Существует большая группа приборов для измерения влажности, основанная на различных методах. Для каждой группы методов имеется своя область применения, достоинства и недостатки, но все они способны работать при *температурах, близких к естественным*.

Для ряда технологических и научных задач необходимы датчики влажности, работающие при *повышенных* температурах. Например, для предприятий деревообрабатывающей, строительной, мебельной промышленности, а также предприятий, осуществляющие разработку, производство и обслуживание специального термического оборудования для высокотемпературной обработки древесины. Следует сказать, что для предприятий, осваивающих производство изделий из термообработанной древесины – это новый перспективный рынок. Термообработанная древесина — известный материал, обладающий новыми, существенно улучшенными свойствами. В России и странах СНГ данный способ обработки древесины начал внедряться в начале XXI века; рынок оборудования для термообработки древесины растущий, и его можно считать весьма перспективным.

Соответственно, эти предприятия являются основными потенциальными потребителями приборов – датчиков влажности. Однако, отечественная промышленность не производит подобных приборов, основными иностранными поставщиками высокотемпературных датчиков влажности являются «Вестингауз» (США), «Йокогава» (Япония). Цены основных иностранных компаний очень высокие; например, цена прибора фирмы «Вестингауз» (США) ~ 150 тыс. руб, «Yokogawa» (Япония) ~ 190 тыс. руб. Поэтому такие приборы не доступны для развивающегося отечественного бизнеса. В настоящее время в процессе проведения технологических процессов высокотемпературной (до 240°C) сушки древесины не контролируется один из важнейших параметров технологического процесса — влажность газа (агента сушки).

Единственным в России инновационным предприятием, способным выпускать высокотемпературные датчики влажности, является ЗАО ЭКОН, который предлагает к

разработке новый прибор — высокотемпературный анализатор влажности. Это стационарный беспробоотборный микропроцессорный анализатор, определяющий влажность газа — смеси воздуха и водяного пара (агента сушки) в технологическом процессе сушки. Он определяет влажность газа при повышенных температурах среды (до 400°C), повышенной влажности и давлении. К конкурентным преимуществам по отношению к иностранным фирмам можно отнести меньшую цену, больший объем предоставляемых услуг (сервис), более быстрый отклик на изменяющиеся потребности рынка, улучшенное гарантийное и постгарантийное техническое обслуживание приборов.

Представленный краткий обзор состояния рынка по высокотемпературным датчикам влажности в России позволяет говорить о его чрезвычайно низкой активности, при высокой потребности. Следовательно, существует острая необходимость интенсивного поиска новых материалов и их внедрения в производство.

Поэтому результаты исследований высокотемпературного датчика влажности, выполненные в данной работе, имеют большое практическое значение. Устройство, работающее на основе такого сенсора позволило бы достоверно и непрерывно контролировать основные параметры среды в процессе высокотемпературной сушки: влажность, температуру, а также организовать автоматизированную систему управления технологическим процессом, что приведёт к минимизации затрат на энергоносители и увеличит ресурс работы технологического оборудования.

Работы по созданию топливных элементов (ТЭ) интенсивно ведутся научными коллективами России и ведущих мировых центров (Германии, Дании, Японии). В простейшем варианте ТЭ состоит из ионного проводника (электролита) и двух электродов. Сердцем же ТЭ по праву считается электролит, использование его в твердом состоянии значительно упрощает конструкцию и позволяет достигнуть оптимальных технических характеристик. В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция перехода от классических топливных элементов с жидким электролитом к полностью твердотельным (как на основе полимерных матриц, так и оксидов). Несмотря на большой круг проблем, связанных с совместимостью компонентов ТЭ, до сих пор остается нерешенной основная задача — поиск высокотехнологичной электролитической мембраны с высокими и стабильными значениями ионной проводимости, минимальной газопроницаемостью. Топливные элементы с твердооксидным электролитом (ТОТЭ) имеют важные достоинства: использование неплатиновых катализаторов, относительная толерантность к каталитическим ядам, отсутствие жидких компонентов, миграция электролита и затопления электродов. Рабочие температуры ТЭ (в зависимости от типа носителя электролита) составляют 500-1000°C. При таких высоких температурах процессы на электродах протекают с большой скоростью при невысоких поляризациях. В последнее время ученые заинтересованы в создании твердоэлектролитных топливных

элементов (ТТЭ), работающих в среднем интервале температур (500-700°C), что является технологически более приемлемым. Основная проблема состоит в подборе технологичного и недорогого твердого электролита с высокой проводимостью, стабильного в условиях высокой температуры, окислительной и восстановительной атмосферы, надежно сопрягаемого по обширнейшему комплексу физико-химических, физико-механических и функциональных характеристик с электродами, токопроводами и интерконнекторами. На сегодняшний день *не найдено оптимального решения* указанной проблемы, поэтому интенсивность поиска новых ТЭ не снижается.

В рамках настоящего исследования основное внимание было уделено поиску твердых электролитов, обладающих значимыми величинами ионной проводимости в средних температурах. С этой целью проводились исследования среди различных классов сложноокисидных систем, в частности, поиск был направлен на кислородноионные и протонные электролиты. Среди кислородноионных проводников удалось выявить новые высокопроводящие системы класса BIMEVOX, в частности, состав, допированный железом (BIFEVOX), обладающий не только высокими значениями проводимости, но и существенной термической устойчивостью, отсутствием фазовых переходов, что позволило провести испытание этого материала как электролита ТЭ. Наиболее успешные результаты применения BIMEVOX в концентрационных ячейках были достигнуты для BICUVOX ($Me=0.1$) с применением трубчатой ячейки плоского типа [17]. Применяя в качестве электродов Pt, были получены хорошие результаты при температуре 600 °C и выше (до 700 °C). Однако при снижении температуры до 500 °C эффективность работы ячейки значительно снижалась как для BICUVOX, так и для других исследуемых электролитов класса ($Me = Zr, Ti, Nb, Ta$). При 600 и 700 °C число электронов, приходящееся на одну молекулу кислорода близко к теоретическому (4.0), тогда как при снижении температуры их число возрастает, что вызвано замедлением электродных реакции и возрастанием электрохимической поляризации. Что было подтверждено в этом же исследовании, путем наложения напряжения на ячейку и оценки эффективности фарадеевских процессов. Этой же группой исследователей было предложено использовать в качестве электродов перовскитоподобные сложные оксиды, в частности, лучшим вариантом катода для ячеек такого типа на данный момент является $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Результаты этих исследований показали, что ячейка сохраняла эффективность при понижении температуры вплоть до 350 °C

Разработанные растворные методы синтеза электролитов позволяют надеяться на возможность получения пленочных образцов, дальнейшее усовершенствование ячеек и получение значимых удельных характеристик модельных ТОТЭ.

Подводя итог, необходимо отметить, что задачи, поставленные перед настоящей работой, выполнены в полном объеме. Комплексный подход к решению поставленных

проблем позволил получить ряд совершенно новых экспериментальных результатов, не уступающих мировому уровню в изучаемой области, создать и апробировать образцы керамических мембран и катализаторов с уникальными характеристиками. Проведенные исследования позволили разработать методы, позволяющие воспроизводимо изготавливать материалы с требуемым набором физико-химических свойств (химическая и механическая совместимость, ионно-электронная электропроводность (кислородная, протонная) и осознанно варьировать их для использования в качестве мембран электрохимических устройств. Полученные научные результаты существенным образом увеличили объем знаний о способах синтеза, структурных и размерных характеристиках ультрадисперсных материалов и керамики на их основе, практически значимых транспортных характеристиках материалов, изменению структурных характеристик и свойств материалов в зависимости от термодинамических параметров среды (T , PO_2), состава газовой фазы (с учетом воды). Уровень проведения исследований и полученных результатов весьма высок, их новизна и научная значимость несомненна, что подтверждено выступлениями и апробацией на международных и российских конференциях, публикацией в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах. По результатам проведенных исследований защищено большое количество выпускных работ бакалавров, специалистов и магистров химии.

Полученные результаты могут быть использованы при организации экспериментов по проведению апробации мембран высокотемпературных топливных элементов, электрохимических конвертеров, датчиков в условиях, близких к реальным промышленным испытаниям.

4.2 Использование результатов НИР для разработки научно-образовательных курсов

Одной из важнейших задач, решаемых в рамках выполнения проекта, является повышение качества подготовки специалистов высшей квалификации (магистров, аспирантов), способных к продолжению научной и педагогической деятельности в области актуальных проблем химии. Для ее решения необходима разработка новых учебных курсов по химии и электрохимии оксидных систем, методам получения и аттестации перспективных материалов, что будет способствовать закреплению молодых специалистов в организациях и на предприятиях, связанных с разработкой и производством продукции для соответствующих отраслей экономики.

Проведенный глубокий анализ литературы по структурным, проводящим, каталитическим свойствам перовскитоподобных материалов, методам их получения послужил основой для модификации отдельных глав специальных курсов, читаемых для студентов специализаций «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Химия

твердого тела» химического факультета Уральского университета. Практическое внедрение результатов НИР в образовательный процесс было реализовано в виде чтения лекционных курсов и проведения практических занятий в Уральском государственном университете по направлениям 020100 – «Химия»; 010700 – «Физика». Апробация методов синтеза осуществлялась в рамках специальных курсов «Ионика твердого тела», «Высокотемпературная электрохимия твердого тела «Прикладная химия твердого тела», «Синтез и свойства оксидных материалов». В специальных курсах студенты уровня магистратуры на примере полученных материалов освоили такие методы аттестации как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, растровую электронную микроскопию, метод лазерной дифракции, атомно-эмиссионный анализ.

С учетом полученных в работе результатов разработаны учебно-методические комплексы (УМКД) двух новых дисциплин. В них отражены новые данные по получению однофазных ультрадисперсных порошков и гетерогенных смесей заданного состава, исследованию их физико-химических характеристик - состава, структуры, дисперсности, удельной поверхности, кислородной нестехиометрии; термической и химической стабильности, процессов спекания керамики, термического расширения в зависимости от температуры, состава образцов. Данные дисциплины входят в цикл специальных дисциплин Федерального государственного стандарта 3 поколения для магистрантов, обучающихся по направлению «Химия» 020100 (СДМ.00) в Уральском государственном университете и могут быть использованы также при подготовке магистрантов по направлениям «Нанотехнология» 210600; «Физика» 010700. Для всех УМКД созданы учебные пособия, описания лабораторного практикума. Далее в работе приведены УМКД для всех перечисленных дисциплин: «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»; «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»; «Электрохимические методы исследования свойств материалов». Разработанные учебные материалы (пособия и описания лабораторного практикума) помещены в приложении.

Приложение А. Учебное пособие и описание лабораторного практикума по курсу «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»

Приложение Б. Учебное пособие и описание лабораторного практикума по курсу «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»

Приложение В. Учебное пособие и описание лабораторного практикума по курсу «Электрохимические методы исследования свойств материалов».

**4.2.1 УМКД дисциплины «Мембраны для электрохимических устройств:
получение и применение»**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»**

Факультет химический

Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение

Программа дисциплины

Екатеринбург

2011

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Черепанов В.А.

(Подпись)

(Дата)

Программа дисциплины «**Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение**» составлена в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования №547 от 20.05.10 к освоению основных образовательных программ *магистратуры* по направлению подготовки *Химия (вариативная часть профессионального цикла магистерской программы М.2)*

Семестр 2

Общая трудоемкость дисциплины 108

В том числе:

лекций 36

семинаров _____

лабораторных работ 18 _____

Составители (разработчики):

Емельянова Юлия Валерьевна, к.х.н., ассистент, кафедра аналитической химии

Морозова Мария Витальевна, к.х.н., ассистент, кафедра аналитической химии

Рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией химического факультета

Протокол заседания № 46 от 26.10.2010

I Введение

1 Цель дисциплины

Проблема получения и исследования мембран для различных электрохимических устройств является актуальной научной и практической задачей. Наиболее существенными проблемами для создания эффективно работающих устройств до сих пор являются подбор материалов, обладающих химической и механической стойкостью, совместимостью и стабильностью, приемлемыми значениями ионной и/или электронной проводимости. Методы получения материалов весьма разнообразны, а их целевые свойства определяются комплексом причин различного характера, включающих в том числе, условия получения, кристаллическую и дефектную структуру материала и многое другое. Цель настоящего курса - сформировать у студентов комплексное представление о взаимосвязи методов и условий получения оксидных материалов с их целевыми характеристиками, показать возможности их применения в качестве мембран для различного типа электрохимических устройств.

2 Задачи дисциплины

Научить студентов самостоятельно планировать процесс получения материала определенного состава, правильно выбирать исходные компоненты и реактивы.

Познакомить студентов с основными классами оксидных веществ, которые являются перспективными для изготовления мембранных материалов. Осветить современное состояние проблем формирования и улучшения свойств данных материалов.

Охарактеризовать основные типы электрохимических устройств на основе твердотельных оксидных материалов.

3 Место дисциплины в системе высшего профессионального образования

Основой для изучения данной дисциплины являются общие курсы: «Общая химия», «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Аналитическая химия», «Коллоидная химия», «Химическая технология». Курс тесно взаимосвязан с другими специальными курсами подготовки химиков, работающих с современными перспективными материалами, такими как «Физическая химия твердого тела», «**Электрохимические методы исследования свойств материалов**», «Дефекты и свойства перспективных оксидных материалов» и другие.

4 Требования к уровню освоения содержания курса

По окончании курса студенты должны

- уметь выбирать оптимальные методы синтеза порошков в зависимости от химической природы синтезируемого объекта и требований к размеру частиц;
- уметь получать и охарактеризовывать образцы керамических мембран;
- иметь представление о функциональных свойствах керамических мембран, и работе основных электрохимических устройств на их основе.

5 Методическая новизна курса (новые методики, формы работы, авторские приемы в преподавании курса)

В программу курса включено большое количество современных данных по методам получения сложнооксидных систем, разобраны принципы выбора оптимального способа получения, показаны возможности и ограничения различных методов. Приведены конкретные примеры из числа систем, результаты по которым получены в рамках выполнения ГК № П250.

В курсе запланировано проведение лабораторных работ, где студенты имеют возможность получить практические навыки проведения эксперимента, получить дополнительный опыт работы с оборудованием и материалами.

II Содержание курса

1 Разделы курсы, темы, их краткое содержание

I Методы синтеза твердофазных оксидных материалов

Классификации методов синтеза. Основные проблемы, возникающие при синтезе твердофазных материалов.

Керамическая технология получения твердооксидных материалов. Сущность метода. Достоинства и недостатки. Механохимический синтез. Факторы, влияющие на проведение механохимических реакций. Типы механохимических реакций. Достоинства и недостатки метода.

Растворные методы синтеза. Метод химического осаждения (соосаждения). Сущность метода, его разновидности. Исходные реагенты и осадители. Достоинства и недостатки метода. Золь – гель метод. Преимущества коллоидных растворов перед истинными. Гелеобразование и способы его осуществления. Мицеллярные и полимерные гели. Примеры реакций гелеобразования в зависимости от вида прекурсоров. Схема

метода. Достоинства и недостатки метода. Гидротермальный метод. Сущность метода. Оборудование для проведения гидротермального синтеза. Исходные реагенты для синтеза. Достоинства и недостатки метода. Распылительная сушка. Сущность метода. Достоинства и недостатки метода. Метод сжигания. Сущность метода. Требования, предъявляемые к восстановителям. Достоинства и недостатки метода. Глицин-нитратный метод. Взаимодействие глицина с металлическими компонентами исходных растворов. Метод Печини. Варианты метода. Целлюлозная (тканевая, бумажная) технология. Принципиальная схема метода. Пиролиз полимерно-солевых композиций. Общая схема метода. Требования, предъявляемые к полимерным материалам. Достоинства и недостатки.

Методы, основанные на конденсации из газовой фазы. Метод электровзрыва металлических проволок. Сущность метода. Достоинства и недостатки метода. Метод импульсного лазерного испарения. Сущность метода. Достоинства и недостатки метода.

II Перспективные оксидные материалы для мембран

Современные материалы кислородных мембран. Их достоинства и недостатки. Принципы улучшения целевых свойств кислородных мембран: повышение смешанной и кислородно-ионной электропроводности. Влияние допирования оксидных систем на перенос кислорода.

Электролиты на основе оксида циркония, стабилизированного иттрием. Механизм увеличения анионной кислородной проводимости при допировании. Электролиты на основе оксида церия CeO_2 . Структура, механизм электропроводности. Достоинства электролита на основе допированного оксида церия. Электролиты и мембраны на основе галлата лантана LaGaO_3 . Висмутсодержащие оксидные материалы – твердые растворы на основе оксида висмута; семейство BIMEVOX, молибдаты и вольфраматы висмута.

Протонные электролиты. Общие сведения о протонных проводниках, их классификации. Высокотемпературные протонные проводники. Механизм возникновения протонных дефектов в оксидных фазах. Транспортные характеристики высокотемпературных протонных проводников с примесным разупорядочением и структурным разупорядочением кислородной подрешетки. Механизм протонного переноса в высокотемпературных протонных проводниках.

III Применение мембранных материалов. Типы устройств

Топливные элементы (ТЭ). Принцип действия. Преимущества по сравнению с традиционными методами производства энергии. Основные типы водородно-кислородных

топливных элементов: щелочные, фосфорнокислые, карбонатно-расплавные, твердооксидные топливные элементы, ТЭ на протонообменной мембране.

Электрические характеристики топливного элемента. ЭДС разомкнутой цепи топливного элемента. Составляющие поляризационной кривой элемента при протекании тока. Электрохимический генератор. Проблема подготовки топлива для топливных элементов.

Схема работы топливного элемента с твердым кислород-ионным электролитом (ТОТЭ). Твердооксидные топливные элементы с внутренней конверсией топлива. Трубчатая и планарная конструкции высокотемпературных систем твердооксидных топливных элементов. Технологические особенности и проблемы изготовления мембран для ТОТЭ.

Электролизеры и электрохимические конвертеры. Способы получения водорода в твердотельных электрохимических устройствах. Принцип действия оксидных мембранных конверторов. Вывод уравнения для потока кислорода через оксидную мембрану. Требования к кислородным мембранам. Термодинамические условия конверсии метана в оксидном мембранном конвертере.

Потенциометрические датчики состава газа на основе твердооксидных электролитов. Принцип действия. Датчики на кислород. Датчики на водородсодержащие газы. Примеры.

2 Темы лабораторных работ

1. Синтез сложнооксидного соединения глицин-нитратным методом.
2. Синтез сложнооксидного соединения методом соосаждения.
3. Приготовление и аттестация оксидной керамики.

3 Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы.

1. Какие методы получения твердофазных оксидных материалов вам известны? Какие существуют классификации методов?
2. В чем сущность керамического метода синтеза? Каковы его достоинства и недостатки? Какие исходные вещества следует взять для синтеза образцов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$? Приведите уравнения реакций и схему синтеза.
3. Какие преимущества дает использование механохимического метода синтеза?
4. Какие растворные методы синтеза Вам известны? Как их классифицируют?

5. В чем сущность метода соосаждения? В чем его достоинства и недостатки? Опишите этапы синтеза образца $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ данным методом.
6. Опишите основные этапы синтеза сложных оксидов золь-гель методом. В чем преимущества данного метода?
7. В чем сущность метода пиролиза полимерно-солевых композиций? Охарактеризуйте основные этапы метода на примере синтеза сложного оксида $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$.
8. Какие критерии следует учитывать при выборе оптимального метода синтеза?
9. Соединения каких классов сложных оксидов являются перспективными с точки зрения изготовления мембранных материалов?
10. Охарактеризуйте современные материалы для кислородных мембран? Каковы их достоинства и недостатки?
11. Каким образом допирование оксидных систем влияет на величину кислородно-ионного переноса?
12. Охарактеризуйте свойства электролитов на основе оксида циркония, допированного иттрием? Как допирование влияет на структуру оксида? На свойства?
13. Охарактеризуйте свойства электролиты на основе оксида церия CeO_2 . Какова их структура? Каков механизм проводимости?
14. Охарактеризуйте свойства электролитов на основе галлата лантана LaGaO_3 . Каковы возможности их практического использования в качестве мембранных материалов?
15. Охарактеризуйте свойства материалов на основе висмутсодержащих соединений. Каковы их основные достоинства и недостатки?
16. Какие вещества называют протонными проводниками? По каким признакам их можно классифицировать?
17. За счет чего в сложнооксидных фазах может возникать протонная проводимость?
18. Какие классы высокотемпературных проводников вам известны? Охарактеризуйте их. В чем различие сложных оксидов с примесным и структурным разупорядочением подрешетки кислорода?
19. Каков механизм протонного транспорта в высокотемпературных протонных проводниках?
20. Каков принцип действия топливного элемента? Каковы его преимущества по сравнению с традиционными методами производства энергии?
21. Охарактеризуйте основные типы водородно-кислородных топливных элементов.
22. Как работает твердооксидный топливный элемент? В чем его преимущества перед другими топливными элементами?
23. Какие существуют особенности и проблемы при изготовлении мембран для ТОТЭ? Какие требования предъявляются для материалов данных мембран?

24. Электролизеры и электрохимические конвертеры. Каков принцип действия оксидного мембранного конвертера?
25. Охарактеризуйте принцип работы потенциометрического датчика состава газа на основе твердого электролита?

4 Примерный перечень вопросов к зачёту.

Теоретические вопросы

1. Методы синтеза. Керамический метод синтеза оксидных материалов. Достоинства и недостатки метода.
2. Методы синтеза. Растворные методы синтеза твердофазных оксидных материалов, их классификация. Характеристика одного из растворных методов синтеза.
3. Методы синтеза. Растворные методы синтеза оксидных веществ. Сущность золь-гель метода, основные стадии синтеза, достоинства и недостатки.
4. Методы синтеза. Методы, основанные на конденсации из газовой фазы. Сущность метода электровзрыва металлических проволок. Достоинства и недостатки метода.
5. Оксидные материалы с чисто ионной проводимостью. Возможности их применения в современной энергетике.
6. Оксидные материалы с кислородно-ионной проводимостью. Электролиты на основе допированного оксида циркония.
7. Электролиты на основе допированного оксида церия. Структура механизм проводимости.
8. Электролиты на основе Bi_2O_3 и родственных соединений. Достоинства и недостатки.
9. Оксидные материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью. Возможности их применения в современной энергетике.
10. Высокотемпературные протонные проводники. Классы соединений. Конкретные примеры. Причина появления протонной проводимости. Механизм протонного переноса.
11. Протонные электролиты. Возможности их применения в современной энергетике.
12. Топливные элементы: от прототипа к последним разработкам. Классификации топливных элементов.
13. Топливные элементы с твердыми электролитами. Современные технологии создания производительных ТОТЭ. Конструкции ТОТЭ
14. Принцип действия оксидных мембранных конвертеров. Термодинамические условия конверсии метана в оксидном мембранном конвертере.
15. Применение твердых электролитов для создания датчиков-газоанализаторов. Примеры.

Вопросы практической направленности

1. Разработайте наиболее рациональную схему получения керамики кобальтита лантана-стронция, если исходными материалами для синтеза являются: металлический кобальт, карбонат стронция, оксид лантана.
2. Охарактеризуйте метод пиролиза полимерно-солевых композиций. На основе данного метода предложите схему синтеза сложного оксида $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$
3. Охарактеризуйте керамический метод синтеза. Предложите схему твердофазного синтеза образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-x}$ ($x=0.3$), обоснуйте выбор исходных веществ.
4. Охарактеризуйте метод соосаждения. На основе данного метода предложите схему синтеза образца $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ ($x=0.2$).
5. Опишите способ приготовления керамики из ультрадисперсного оксидного порошка, а также методы, которые можно использовать для аттестации данной керамики.
6. Охарактеризуйте методы получения ультрадисперсных порошков, основанные на конденсации из газовой фазы. Предложите способ получения оксида алюминия, оксида висмута, оксида кобальта.

III Распределение часов курса по темам и видам работ

№ п/п	Тема, раздел	Учебный план, часов			
		Аудиторные занятия		Самостоятельная работа	Итого по темам
		лекции	практические		
1	Методы синтеза твердофазных оксидных материалов. Классификация методов. Керамическая технология получения твердооксидных материалов.	6	-	6	12
2	Растворные методы синтеза	8	12	12	32
3	Методы, основанные на конденсации из газовой фазы	4	-	8	12
4	Перспективные оксидные материалы для мембран. Современные материалы кислородных мембран.	6	6	12	24
5	Протонные электролиты	4	-	8	12

6	Применение мембранных материалов. Типы устройств. Топливные элементы.	4	-	4	8
7	Электролизеры и электрохимические конвертеры. Потенциометрические датчики состава газа.	4	-	4	8
	<i>Всего</i>	36	18	54	108

IV Форма итогового контроля

Зачёт

V Учебно-методическое обеспечение курса

1. Рекомендуемая литература (основная)

1. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. М. Издательский центр «Академия». 2006. 304 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения, М.: Мир. 1988. 555 с.
3. Жуковский В.М., Петров А.Н.. Термодинамика и кинетика твердофазных реакций. Свердлов.: Уральск. гос.ун-т. 1987. Т.1. 121с., Т.2. 134 с.
4. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М. Мир. 1969. 654 с.
5. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 380 с.
6. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия. 1982. 320 с.
7. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч.2. М. 1963.
8. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир. 1983. 359 с.
9. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288 с.
10. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2005. 336 с.
11. Гусев А.И. Нанометриалы, наноструктуры, нанотехнологии. М: ФИЗМТЛИТ. 2005. 416 с.
12. Суздалев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
13. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС. 2005. 362 с.
14. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства: Учебное пособие. СПб: Изд-во СПб ун-та. 1996. 108 с.
15. Хенней Н. Химия твердого тела. .М. Мир. 1971. 244 с.

16. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Уч.Пособие. Изд-во УрГУ. Свердловск. 1987. 112 с.
17. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. М. Металлургия. 1995. В 2-х т.: Т.1.480 с. Т.2. 320 с.
18. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах. М. Мир. 1975. 396 с.
19. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М. Металлургия. 1978. 215 с.
20. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М. Наука. 1979. 343 с.
21. Авакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск. 2009. 342 с.
22. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПбГУ. 2000. Т.1. 617 с.

2 Рекомендуемая литература (дополнительная)

1. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. М. Высшая школа. 1978. 255 с.
2. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М. Изд-во МГУ. 1975. 276 с.
3. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия. 1988. 575 с.
4. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойств и применения ферритов. М.: Металлургия. 1979. 470 с.
5. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука. 2006. 221с
6. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия». 2005. 192 с.
7. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. М.: Мир. 2002. 292 с.
8. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Nanotechnology News Network. 2005. 444 с.
9. J. Maier. Physical Chemistry of Ionic Materials. Wiley. 2004. 526 p.
10. A.J. Bosman, H.J. van Daal. Small-polaron versus Band Conduction in some Transition Oxides.//Advances in Physics. 1970. V.19. №.77. P. 118
11. Коровин Н.В. Электрохимические генераторы. М.: Энергия. 1974. 207 с.
12. Багоцкий В. С., Осетрова Н. В., Скуидии А. М.. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы.//Электрохимия. 2003. Т.39. №9. С. 1027-1045.
13. Burchardta T., Gouerec P., Sanchez-Cortezon E. Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitations.// Fuel. 2002. V.81. P.2151.
14. Cifrain M., Kordesch K.V. Advances. aging mechanism and lifetime in AFCs with circulating electrolytes.// J. Power Sources. 2004. V. 127. P. 234.

15. Gulzow E., Schulze M., Gerke U. Bipolar concept for alkaline fuel cells.// J. Power Sources. 2006. V.156. P.1–7.
16. Ferguson R.B.. Apollo Fuel Cell Power System, Proc. 23rd Annual Power Sources Conf. 1969. P. 11-13.
17. Fuel Cell Handbook. Eds.: J. H. Hirschenhofer et al. Morgantown. West Virginia. 1998. P.1-21.
18. Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species". H.E. Barner and R.V. Scheuerman, Wiley-Interscience, New York. 1978.
19. Bouwmeester H. J. M.. Dense ceramic membranes for methane conversion.// Catalysis Today. 2003. V. 82. P. 141–150.
20. Tguchi K.. Internal reforming. in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application. Eds.: W. Vielstich et al. Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England. 2003. P.1057.
21. Frade J.R., Kharton V.V., Yaremchenko A., Naumovich E., Methane to syngas conversion Part I. Equilibrium conditions and stability requirements of membrane materials.// Journal of Power Sources. 2004. V.130. P. 77–84.
22. Nguyen Q. Minh, Review. Solid oxide fuel cell technology—features and applications // Solid State Ionics. 2004. V.174. P.271–277.
23. Tietz F., Buchkremer H.-P., Stover D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2002. V.152– 153. P.373– 381.
24. Yamamoto O., Low temperature electrolytes and catalysts, in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons. Chichester. England. 2003. p.1002.
25. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu.. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview // J. Solid State Electrochem. 2006. V.10. P.517-537.
26. Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V., Cherepanov V.A., Kofstad P.. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ //Solid State Ionics. 1995. V.80. P.189-199.
27. Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu., Vylkov A.I., Petrov A.N. Oxide ion transport in undoped and Cr-doped $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 2007. V.178. P.1458–1462
28. Steele B.C.H. Materials for IT-SOFC stacks // Solid State Ionics. 2000. V.134 P. 3–20.
29. Kawada T. and Mizusaki J. Current electrolytes and catalysts, in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons. Chichester. England. 2003. P.987.
30. Weber A., Ivers-Tiffée E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications // Journal of Power Sources. 2004. V.127. P.273-283.

31. Hilpert K., Quadackers W. J. and Singheiser L. Interconnects, in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications. Wiley and Sons. Chichester. England. 2003. P. 987.
32. Zuev A., Singheiser L., Hilpert K. Defect structure and isothermal expansion of A-site and B-site substituted lanthanum chromites // Solid State Ionics. 2002. V.147. P.1 – 11.
33. Hilpert K., Steinbrech R.W., Boroomand F. and all. Defect formation and mechanical stability of perovskites based on LaCrO₃ for solid oxide fuel cells (SOFC) // Journal of the European Ceramic Society. 2003. V.23. P.3009–3020.
34. Fergus J.W. Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects // Solid State Ionics. 2004. V.171. P.1–15.

VI Ресурсное обеспечение курса

Лаборатории оснащены необходимым оборудованием для синтеза образцов различными методами и приготовления керамики: печи, плиты, прессы, мельницы, ступки, посуда и реактивы.

**4.2.2 УМКД дисциплины «Получение и изучение свойств катализаторов для
защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»**

Факультет химический

**Получение и изучение свойств катализаторов для защиты
атмосферы от выбросов токсичных веществ**

Программа дисциплины

Екатеринбург

2011

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Черепанов В.А.

(Подпись)

(Дата)

Программа дисциплины **«Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»** с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования №547 от 20.05.10 к освоению основных образовательных программ *магистратуры* по направлению подготовки *Химия (вариативная часть профессионального цикла магистерской программы М.2)*

Семестр 3

Общая трудоемкость дисциплины 108

В том числе:

лекций 24

семинаров

лабораторных работ 12

Составители (разработчики)

Кочетова Надежда Александровна, к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии

Буянова Елена Станиславовна, к.х.н., доцент, кафедра аналитической химии

Рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией химического факультета

Протокол заседания № 46 от 26.10.2010

I Введение

1 Цель дисциплины

Основной целью курса является ознакомление студентов с методами очистки отходящих газов в промышленности, теплоэнергетике, на транспорте для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ. Важным моментом является понимание студентами общих закономерностей гетерогенного катализа, принципов использования каталитических методов защиты атмосферы, методологии создания высокоэффективных катализаторов. Чтение данного курса создает научную базу для выполнения студентами квалификационных работ, связанных с получением и исследованием сложнооксидных катализаторов.

2 Задачи дисциплины

Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ является одной из приоритетных современных задач. Каталитический метод при этом – один из наиболее перспективных. Технология получения и использования каталитических материалов является прецизионной и относится к разряду так называемых высоких технологий. Для ее реализации требуется высокая квалификация исполнителей, знание ими основных физико-химических закономерностей осуществляемых процессов. Задачей настоящего курса является подготовка квалифицированных специалистов, исследователей в области получения и применения композиционных каталитических материалов.

3 Место дисциплины в системе высшего профессионального образования
(какие дисциплины используются в качестве основы для данной и для каких используется данная дисциплина)

При получении твердофазных каталитических материалов в качестве исходных и промежуточных продуктов используются как собственно твердые реагенты, так и жидкие среды, растворы, расплавы, пленочные композиции, включающие органические соединения, в том числе полимеры. Поэтому данный курс базируется на знании основ физической химии и химии твердого тела, физики, а, кроме того неорганической, аналитической, коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений. Курс позволяет расширить и углубить знания применительно к реальным задачам, научить студентов максимально использовать накопленный научный багаж.

4 Требования к уровню освоения содержания курса (приобретаемые компетенции, знания, умения, навыки)

По окончании курса студенты должны:

- знать основные источники загрязнения атмосферы и способы ее очистки
- уметь получать каталитические материалы и провести их аттестацию
- знать основные закономерности каталитических процессов окисления углерода и оксида углерода
- уметь организовать эксперимент по исследованию каталитической активности материалов

5 Методическая новизна курса (новые методики, формы работы, авторские приемы в преподавании курса)

Курс лекций обеспечен демонстрационным материалом в виде образцов различных каталитических материалов, микрофотографий, таблиц, графиков, схем, в т.ч. в мультимедийном виде. Для лабораторного практикума используются методики и составы материалов, полученные в рамках выполнения ГК № П250.

II Содержание курса

1 Разделы курсы, темы, их краткое содержание

I Атмосфера и источники ее загрязнения

Общая характеристика атмосферы как одной из важнейших частей природной среды. Основные источники загрязнения атмосферы. Характеристика техногенных выбросов. Транспорт, энергетика, металлургия, химическая промышленность и пр. Поведение веществ в атмосфере, время жизни.

II Методы очистки газов от токсичных веществ

Общая характеристика методов очистки газов. Понятие об абсорбционной очистке отходящих газов. Адсорбционный метод удаления вредных веществ. Термические и термохимические способы обезвреживания загрязнений, другие методы. Каталитическая очистка газов от токсичных веществ.

Обзор методов очистки газов от различных видов газообразных токсичных веществ: денитрификация; десульфуризация (очистка от соединений серы, SO₂, H₂S, CS₂, меркаптанов) и очистка от галогенов и их соединений.

Обеспыливание промышленных выбросов. Краткая характеристика

процессов и аппаратов. Сухая, мокрая очистка, электроочистка, обезвреживание аэрозолей (туманов).

III Общие закономерности гетерогенного катализа

Каталитическая активность и методы ее определения. Основные механизмы гетерогенного катализа. Катализ на оксидах и каталитическое окисление. Общая характеристика и особенности кинетики. Каталитическое окисление оксида углерода. Полное и парциальное окисление углеводородов. Основные характеристики и методы получения катализаторов. Пористая структура, прочность, форма и размер гранул катализаторов. Дезактивация катализаторов.

IV Удаление сажи. Использование сложнооксидных катализаторов

Каталитические свойства сложнооксидных композиций. Каталитическое окисление углерода кислородом воздуха. Воздействие сложнооксидных катализаторов на реакции восстановления оксидов азота углеродом. Особенности каталитического окисления сажи. Моделирование процессов каталитического окисления частиц углерода. Окисление сажи в выхлопных газах дизельных двигателей.

2 Темы лабораторных работ

1. Исследование каталитической активности сложнооксидных катализаторов в реакциях окисления газов

2. Изучение каталитической активности оксидов в реакции окисления сажи

3 Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы.

1. Каковы основные источники загрязнения атмосферы? Дайте характеристику техногенных выбросов.
2. Дайте общую характеристику методов очистки газов. Что такое адсорбционный метод очистки?
3. Какие существуют методы для проведения денитрификации и десульфуризации?
4. Каким образом производится обеспыливание промышленных выбросов?
5. Назовите стадии гетерогенно-каталитической реакции
6. Что такое промотор?
7. Какие вы знаете методы получения катализаторов?
8. Какие вы знаете процессы каталитического окисления?

9. Дайте общую характеристику процесса парциального окисления углеводородов
10. Дайте общую характеристику процесса полного окисления углеводородов

4 Примерная тематика рефератов, курсовых работ.

1. Изучение каталитических процессов дожигания монооксида углерода.
2. Изучение процесса каталитического окисления сажи.
3. Очистка отходящих газов в промышленности.
4. Очистка отходящих газов теплоэнергетики.
5. Каталитические методы нейтрализации выхлопных газов автотранспорта.
6. Эффект промотирования сложноокисдных каталитических материалов.
7. Наноструктурированные катализаторы: получение, свойства, применение.

5 Примерный перечень вопросов к зачёту.

1. Основные понятия и определения в гетероганном катализе.
2. Адсорбция и ее роль в катализе. Силы, действующие при физической адсорбции.
3. Хемосорбция. Примеры хемосорбированных комплексов.
4. Термодинамика и энергетика физической и химической адсорбции.
5. Стадии гетерогенно-каталитической реакции. Кажущая и истинная энергия активации.
6. Причины, обуславливающие увеличение скорости гетерогенно-каталитической реакции по сравнению с гомогенной.
7. Получение катализаторов
8. Пористая структура катализаторов. Методы определения удельной поверхности.
9. Промотирование катализаторов. Структурные и текстурные промоторы.
10. Общая характеристика атмосферы. Причины загрязнения атмосферы.
11. Абсорбционная очистка отходящих газов
12. Адсорбционный метод удаления вредных веществ
13. Каталитическое окисление оксида углерода
14. Полное и парциальное окисление углеводородов

III Распределение часов курса по темам и видам работ

№ п/п	Тема, раздел	Учебный план, часов			
		Аудиторные занятия		Самостоятельная работа	Итого по темам
		лекции	практические		
1.	Атмосфера и источники ее загрязнения.	4	-	14	18
2.	Методы очистки газов от токсичных веществ	6	-	14	20
3.	Общие закономерности гетерогенного катализа	8	6	30	44
4.	Удаление сажи. Использование сложнооксидных катализаторов	6	6	14	26
	<i>Всего:</i>	24	12	72	108

IV Форма итогового контроля

Зачёт

V Учебно-методическое обеспечение курса

1 Рекомендуемая литература (основная)

1. Вредные вещества в промышленности/ Справочник. М., 1982.Т.1-3.
2. Охрана окружающей природной среды: под ред. Г.В. Дуганова. Киев,1988.
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ М. Наука, 1986.-304 с.
4. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики Новосибирск, Наука, 1987.-536с.
5. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода Киев, «Наукова думка», 1977.-360 с.
6. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова Думка, 1978. 375с.
7. Родионов А.И. и др. Защита биосферы от промышленных выбросов М. Химия, КолоС, 2005. 392 с.

2 Рекомендуемая литература (дополнительная)

1. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.
2. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов на основе модифицированных сложнооксидными композициями высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 2007.
3. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 64с.
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512с.
5. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176с.

VI Ресурсное обеспечение.

Печное оборудование с терморегуляторами; газовый хроматограф-квадрупольный масс-спектрометр Perkin Elmer GS/MS 600 D, газоанализатор Testo 360 XL.

**4.2.3 УМКД дисциплины «Электрохимические методы исследования
свойств материалов»**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

Факультет химический

Электрохимические методы исследования свойств материалов

Программа дисциплины

Екатеринбург

2011

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Черепанов В.А.

(Подпись)

(Дата)

Программа дисциплины «**Электрохимические методы исследования свойств материалов**» составлена в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования №547 от 20.05.10 к освоению основных образовательных программ *магистратуры* по направлению подготовки *Химия (вариативная часть профессионального цикла магистерской программы М.2)*

Семестр 3

Общая трудоемкость дисциплины 100

В том числе:

лекций 36

семинаров _____

лабораторных работ 12

Составители (разработчики):

Анимица Ирина Евгеньевна, к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии

Буянова Елена Станиславовна, к.х.н., доцент, кафедра аналитической химии

Емельянова Юлия Валерьевна, к.х.н., ассистент, кафедра аналитической химии

Кочетова Надежда Александровна, к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии

Рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией химического факультета

Протокол заседания № 46 от 26.10.2010

I Введение

В современную эпоху без применения моно- и поликристаллических, а также аморфных функциональных материалов, в том числе, полученных методами нанотехнологий, невозможно представить ни одну область науки и техники. Исследование процессов электропереноса является необходимой задачей при аттестации современных неорганических материалов и определении возможных областей их практического использования. В связи с этим, для студентов, специализирующихся в области химии и электрохимии оксидных систем, современного материаловедения, нанотехнологий, чрезвычайно важно иметь комплексное представление об электрохимических методах исследования.

Цель дисциплины

Сформировать у студентов системное представление об основных методах исследования электрических свойств твердых тел, развить практические навыки организации и проведения электрохимического эксперимента.

Задачи дисциплины

Задача учебного курса – обучить студентов современным фундаментальным теоретическим представлениям о транспортных явлениях в твердом теле и основам соответствующих экспериментальных методов исследований механизмов и параметров переноса. Рассмотреть теоретические основы ряда электрохимических методов. Показать применение каждого из методов на примере изучения конкретных систем и проанализировать подходы к трактовке результатов. Оценить возможности и ограничения методов. Разобрать методические особенности проведения электрохимических экспериментов, а также способы обработки полученных результатов и их представления.

Место дисциплины в системе высшего профессионального образования (какие дисциплины используются в качестве основы для данной и для каких используется данная дисциплина)

Явления электро- и массопереноса в твердых телах – это научная область знаний, находящаяся на стыке нескольких наук, в частности, электрохимии, химии и физики твердого тела, электроники и автоматики. Полученные знания являются основой успешного выполнения магистерских диссертационных работ, а также сдачи итогового государственного экзамена по специальным дисциплинам.

Требования к уровню освоения содержания курса (приобретаемые компетенции, знания, умения, навыки)

По окончании курса студенты должны:

- Исходя из предполагаемых свойств объекта, уметь выбирать наиболее подходящие методы исследования, комбинация которых позволит получить полную информацию об электрических свойствах исследуемого вещества.
- Уметь организовывать эксперимент по измерению электрических свойств образца, овладеть основными навыками практической реализации изученных методов анализа.
- Уметь обрабатывать экспериментальные данные, получать из них наиболее полную информацию и давать интерпретацию результатов.

Методическая новизна курса (новые методики, формы работы, авторские приемы в преподавании курса)

В программу курса включено большое количество современных данных по исследованию сложнооксидных систем, на примере которых детально разобраны принципы выбора методов исследования, показаны их возможности и ограничения, дан системный подход к интерпретации результатов. Приведены конкретные примеры из числа систем, результаты по которым получены в рамках выполнения ГК № П250.

В курсе запланировано проведение лабораторных работ по использованию метода импедансной спектроскопии, где студенты имеют возможность получить практические навыки проведения эксперимента, получить опыт работы с оборудованием и измерительными приборами.

Отчетность по предмету предусматривает обработку, графическое представление и интерпретацию конкретных экспериментальных результатов. Для выполнения этого задания студенты должны самостоятельно освоить ряд компьютерных программ.

Содержание курса

1 Разделы курса, темы, их краткое содержание

I Ионная и электронная проводимость в твердых телах. Основные понятия и определения.

Основное уравнение переноса, движущие силы. Классификация процессов переноса.

Общая электропроводность кристалла, природа проводимости, дифференциация общей электропроводности на составляющие, числа переноса. Подвижность носителей заряда: абсолютная и электрохимическая.

Ионная и электронная проводимость в твердых телах. Собственная и примесная проводимость. Зависимость от температуры. Квазисвободные и локализованные состояния электронов в твердых телах. Поляронная проводимость.

II Методы измерения электропроводности твердых тел

Особенности электрических измерений на постоянном и переменном токе. Методы измерения электропроводности твердых тел в зависимости от способа формирования измерительной ячейки: двух-, трех- и четырехконтактные методы измерения. Особенности практической реализации, возможности и ограничения.

Метод импедансной спектроскопии. Теоретические основы метода. Проблемы интерпретации результатов. Эквивалентные электрические схемы и их анализ. Физический смысл параметров эквивалентных схем. Рассмотрение процессов, протекающих в электрохимических ячейках, на основе данных импедансометрии. Перенос основных и неосновных носителей заряда. Элементы Варбурга и постоянного сдвига фаз в электрохимических схемах. Спектры импеданса электронных, ионных проводников. Импеданс поверхностных слоев. Импеданс монокристаллов. Изучение электрохимических процессов с применением импедансной спектроскопии. Модели поликристалла и определение на их основе внутри- и межкристаллической электропроводности.

Анализ температурных зависимостей электропроводности. Расчет энергий активации. Примеры обработки и интерпретации результатов.

Зависимость электропроводности от активности летучего компонента в газовой фазе. Теоретические основы метода и детали практической реализации. Зависимость электропроводности сложнооксидных соединений от парциального давления кислорода на примере систем твердых растворов $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$. Обработка и интерпретация результатов измерений. Информативные возможности метода.

Зависимость электропроводности от парциального давления паров воды. Интерпретация результатов измерений на примере твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

III Методы определения чисел переноса. Дифференциация общей электропроводности.

Метод Тубандта. Теоретические основы метода и его практическая реализация. Возможности и ограничения метода при исследовании оксидных и сложнооксидных

систем. Интерпретация экспериментальных результатов на примере ниобата стронция $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и ниобата лития LiNbO_3 .

Определения чисел переноса по диффузионным данным. Возможности и ограничения метода.

Поляризационный метод определения чисел переноса. Теоретические основы метода. Примеры организации измерительных ячеек и интерпретация полученных данных для систем с соионным характером проводимости.

Метод ЭДС. Теоретические основы метода. Особенности постановки и проведения эксперимента, причины возможных ошибок измерений. Вариант метода ЭДС для определения кажущегося числа переноса протонов. Пример результатов исследования кислородно-протонного проводника $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Модификации метода ЭДС, позволяющие снизить систематическую погрешность измерений: метод ЭДС с точечным электродом (на примере результатов допированного оксида циркония $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$); метод ЭДС с активной нагрузкой.

Определение чисел переноса из зависимости электропроводности от активности летучего компонента в газовой фазе. Определение величины ионной проводимости из зависимостей «общая электропроводность – парциальное давление кислорода» и расчет ионных чисел переноса на примере данных для кислородно-протонных проводников состава $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$. Комбинация результатов, полученных в атмосферах с различной влажностью, и возможность дифференциации ионного вклада проводимости на кислородно-ионную и протонную составляющие.

IV Общие вопросы методики проведения электрических измерений

Подготовка образцов для электрических измерений. Подбор параметров прессования порошковых материалов и режимов отжига. Контроль плотности полученной керамики. Методика нанесения электродов.

Организация измерительной ячейки и ее предварительная тренировка. Способы вариации и контроля температуры, парциального давления кислорода и парциального давления паров воды в измерительной ячейке. Признаки достижения системой термодинамического равновесия при заданных условиях внешней среды. Оптимизация режимов измерений.

Обработка и представление экспериментальных результатов.

1. Темы лабораторных работ

1. Регистрация частотной зависимости импеданса тестовых эквивалентов
2. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки

3. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки при поляризации постоянным током

2 Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы

1. Охарактеризуйте особенности измерения электропроводности твердых тел на постоянном и переменном токе.
2. Каким образом реализуется двухконтактный метод измерения электропроводности? Для исследования каких объектов он может использоваться?
3. Каковы достоинства четырехконтактного метода измерения электропроводности? Как этот метод реализуется на практике?
4. Опишите трехконтактный метод измерения электропроводности. Каковы его достоинства?
5. В чем сущность метода электрохимического импеданса? Каковы его основные достоинства? Существуют ли ограничения данного метода?
6. Каким образом осуществляется интерпретация результатов метода импедансной спектроскопии?
7. Какой эквивалентной схемой можно пользоваться при обработке экспериментальных данных керамического образца твердого электролита с преимущественно ионным типом переноса? Проанализируйте физический смысл всех параметров эквивалентной схемы.
8. Нарисуйте эквивалентную схему цепи переменного тока электродов, обратимым по основным носителям.
9. Нарисуйте эквивалентную схему цепи переменного тока электродов, обратимых по не основным носителям.
10. Нарисуйте эквивалентную схему цепи переменного тока идеально поляризуемого электрода в твердом электролите.
11. Какую информацию можно извлечь из анализа температурной зависимости общей электропроводности образца?
12. Чем обусловлен вид зависимости электропроводности твердых веществ от активности летучего компонента в газовой фазе?
13. Приведите общий вид изотермических зависимостей концентраций дефектов, электропроводности и суммы ионных чисел переноса для гипотетического оксида MeO , характеризующегося ионным разупорядочением.

14. Приведите общий вид изотермических зависимостей концентраций дефектов, электропроводности и суммы ионных чисел переноса для гипотетического оксида MeO , характеризующегося электронным разупорядочением.
15. Как могут выглядеть зависимости электропроводности сложнооксидных кислородно-протонных электролитов от парциального давления паров воды? С точки зрения квазихимических представлений объясните реализацию наклонов $1/2$ и $1/3$ на данных зависимостях.
16. Охарактеризуйте метод Тубанта. Как он реализуется на практике? Каковы его возможности и ограничения?
17. Возможно ли определение чисел переноса по диффузионным данным? Результаты каких измерений следует использовать?
18. В чем сущность поляризационного метода определения чисел переноса?
19. Охарактеризуйте метод ЭДС для измерения чисел переноса. Укажите его достоинства и недостатки. Какие особенности метода следует учитывать при проведении эксперимента для получения более точных результатов?
20. Может ли метод ЭДС быть использован для определения кажущегося числа переноса протонов? Как его следует реализовать?
21. В чем особенность метода ЭДС с точечным электродом? В каких ситуациях целесообразно использовать эту модификацию метода?
22. В чем особенность метода ЭДС с активной нагрузкой?
23. Какую информацию можно извлечь из данных зависимости электропроводности твердого тела от активности летучего компонента в газовой фазе? Как проводится обработка этих данных?
24. Как подобрать температуру спекания керамики при приготовлении образцов для электрических измерений?
25. Охарактеризуйте методы определения плотности керамических образцов.
26. Каким образом можно задавать необходимое парциальное давление паров воды в измерительной ячейке? Как осуществляется контроль влажности?
27. Какие существуют способы для задания и контроля парциального давления кислорода в измерительной ячейке?
28. Охарактеризуйте принцип работы электрохимического кислородного насоса.

3 Примерный перечень вопросов и заданий к зачёту

Теоретическая часть

1. Ионная проводимость в твердых телах. Зависимость от температуры. Собственная и примесная проводимость.
2. Ионная проводимость в твердых телах. Зависимость от парциального давления неметалла в газовой фазе.
3. Электронная проводимость. Зонный и поляронный механизмы проводимости. Зависимость от температуры.
4. Особенности измерения электропроводности твердых тел на постоянном и переменном токе.
5. Двухконтактный метод измерения электропроводности. Особенности практической реализации, возможности и ограничения.
6. Трехконтактный метод измерения электропроводности. Особенности практической реализации, возможности и ограничения.
7. Четырехконтактный метод измерения электропроводности. Особенности практической реализации, возможности и ограничения.
8. Теоретические основы метода электрохимического импеданса.
9. Обработка результатов метода электрохимического импеданса. Эквивалентные электрические схемы, физический смысл их параметров.
10. Этапы исследования импеданса электрохимической системы.
11. Импеданс и эквивалентные схемы последовательного соединения сопротивления и емкости, параллельного соединения сопротивления и емкости, последовательного соединения сопротивлений и параллельного соединения емкости.
12. Импеданс и эквивалентная схема ячейки твердого электролита с блокирующими электродами.
13. Числа переноса. Метод Тубандта. Возможности и ограничения метода.
14. Определения чисел переноса по диффузионным данным. Возможности и ограничения метода.
15. Поляризационный метод определения чисел переноса.
16. Числа переноса. Метод ЭДС. Возможности и ограничения метода.
17. Метод ЭДС с точечным электродом. Метод ЭДС с активной нагрузкой.
18. Числа переноса. Определение чисел переноса из зависимостей электропроводности от активности летучего компонента в газовой фазе.

Практическая часть

На зачете студент получает результаты экспериментальных измерений конкретного образца, обрабатывает их и представляет в графическом виде. Задание выполняется на компьютере с использованием необходимого программного обеспечения.

Возможные формулировки заданий:

1. Даны результаты измерений керамического образца методом импедансной спектроскопии для ряда температур. Известно, что образец является твердым электролитом с преимущественно ионным типом проводимости. Предложить и обосновать эквивалентную электрическую схему для обработки полученных данных. Рассчитать сопротивление объема образца и сопротивление границ зерен. Построить температурную зависимость электропроводности.

2. Даны результаты измерений керамического образца методом импедансной спектроскопии при различных температурах. Известно, что образец является смешанным ионно-электронным проводником со значимым вкладом электронной составляющей проводимости. Предложить и обосновать эквивалентную электрическую схему для обработки полученных данных. Рассчитать электрические характеристики образца.

3. Даны результаты зависимости общей электропроводности образца от температуры в атмосферах с различной влажностью. Обработать полученные данные, представить их графически. Рассчитать кажущиеся энергии активации, дать интерпретацию результатов. Предложить комплекс экспериментальных методов для дальнейшего исследования образца.

4. Даны результаты измерений зависимости общей электропроводности сложного оксида от парциального давления кислорода (pO_2) в газовой фазе для ряда температур. Известно, что соединение проявляет смешанный ионно-электронный тип проводимости. Обработать данные, привести в графическом виде. Рассчитать значения ионных чисел переноса. Построить зависимость ионных чисел переноса от pO_2 для различных температур, а также температурную зависимость при заданном pO_2 . Интерпретировать полученные результаты.

5. Имеются данные зависимости общей электропроводности сложного оксида от парциального давления кислорода (pO_2) в газовой фазе для ряда температур. Известно, что соединение проявляет смешанный ионно-электронный тип проводимости. Рассчитать значения ионных чисел переноса и величину ионной проводимости при заданном pO_2 . Построить температурную зависимость ионной проводимости, рассчитать кажущуюся энергию активации. Объяснить полученные результаты.

6. Имеются данные зависимости общей электропроводности сложного оксида от парциального давления кислорода (pO_2) в газовой фазе, полученные для заданной

температуры в атмосфере с различной влажностью (при низком и высоком значении парциального давления паров воды). Известно, что ионная проводимость соединения может обуславливаться кислородно-ионной и протонной составляющими. Обработать данные, привести в графическом виде. Объяснить ход зависимостей. Рассчитать значения ионной проводимости при различных парциальных давлениях паров воды. Принимая ряд допущений, предложить способ оценки величины протонной проводимости.

7. Имеются данные зависимости общей электропроводности от парциального давления паров воды (p_{H_2O}) для различных температур. Обработать данные, представить графически. Построить температурные зависимости общей электропроводности при различных значениях p_{H_2O} . Дать интерпретацию полученных результатов с учетом состава и структуры вещества. Предложить экспериментальные методы для дальнейшего исследования образца.

8. Имеются результаты измерений чисел переноса методом Тубандта для сложнооксидного соединения. Обработать полученные данные, интерпретировать их. Предложить экспериментальные методы для дальнейшего исследования образца.

9. Имеются результаты измерений общей электропроводности сложного оксида от температуры в атмосфере с высокой влажностью, а также данные измерения суммарных чисел переноса и кажущихся протонных чисел переноса методом ЭДС для ряда температур. Обработать данные, провести дифференциацию общей проводимости на составляющие. Результаты привести в графическом виде.

10. Даны результаты измерений чисел переноса методом ЭДС для смешанного ионно-электронного проводника для ряда температур, а также результаты измерения общей электропроводности от температуры. Обработать экспериментальные данные. Построить температурные зависимости общей и парциальных проводимостей, рассчитать энергии активации. Объяснить полученные данные.

III Распределение часов курса по темам и видам работ

№ п/п	Тема, раздел	Учебный план, часов		
		Аудиторные занятия		Самостоятельная работа
		лекции	практические	
				Итого по темам

1	Ионная и электронная проводимость в твердых телах. Основные понятия и определения	4	-	8	12
2	Методы измерения электропроводности твердых тел. Особенности измерений на постоянном и переменном токе. Метод импедансной спектроскопии	8	12	28	48
3	Методы определения чисел переноса. Дифференциация общей электропроводности	8	-	4	12
4	Применение электрохимических методов для изучения явлений переноса.	8	-	4	12
5	Общие вопросы методики проведения электрических измерений. Обработка экспериментальных результатов	8	-	8	16
	<i>Всего</i>	36	12	52	100

IV Форма итогового контроля

Зачёт

V Учебно-методическое обеспечение курса

1 Рекомендуемая литература (основная)

- 1.Чеботин В.Н. Явления переноса в ионных кристаллах. Свердловск, 1968. 182 с.
- 2.Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 655 с.
- 3.Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М., 1975. 388 с.
- 4.Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М., 1978. 312 с.
- 5.Жуковский В. М., Петров А. Н., Нейман А. Я. Введение в электрохимию дефектных кристаллов. Свердловск, 1979. 104 с.
- 6.Гильдерман В.К., Пальгуев С.Ф. Высокотемпературная кислородопроницаемость оксидов. Екатеринбург, 1995. 91 с.
- 7.Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М., 1989. 208 с.
- 8.Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 82 с.

9. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложение. М. Мир, 1988. Т.2. 334 с.
10. Стойнов З.Б., Графов Б.М. и др. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
11. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. «Наука», М., 1973. 128 с.
12. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1975. 416 с.
13. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела, Изд-во СПб университета, 2000. Т.1. 617 с.

2 Рекомендуемая литература (дополнительная)

1. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Кислородно-ионная проводимость // Электрохимия, 2010. Т.46. №2. С. 169–176.
2. Кочетова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость // Электрохимия, 2010. Т.46. №2. С. 177–182.
3. Анимица И.Е. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки // Электрохимия, 2009. Т.45. №6. С. 712–721.
4. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Зубанкова Д.С. Измерение чисел переноса протонов в оксидах при высоких температурах методом ЭДС // Электродные реакции в твердых электролитах: Сб. науч. трудов. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 58–62.
5. Norby T., Larring Y. Concentration and transport of protons in oxides // Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997. V.2. P. 593–599.
6. Iwahara H. High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides / Colombari Ph. (Ed.) Solid, membranes, and Gels-Materials and Devices: Cambridge Univ. Press, 1992. P. 190–205.
7. Norby T. Dissolution of Protons in Oxides // The Korean J. Of Ceramics, 1998. V.2. №4. P. 128–135.
8. Fleig J., Maier J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model // J. European Ceramic Society, 1999. V.19. P. 693–696.
9. Fleig J. The influence of non-ideal microstructures on the grain boundary impedances // Solid State Ionics, 2000. V.131. P. 117–127.
10. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. N.Y., Wiley. 2005.
11. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. // Advanced Materials. 1990. V.2. N.3 P.132–138.
12. Астафьев Е.А., Лысков Н.В. Электрохимические методы и исследования материалов

для электрохимических устройств. Методическое пособие. Черноголовка, 2010. 64 с.

13. Smyth D.M. Defect and ordering in perovskite-related oxides // Ann. Rev. Mater. Sci., 1985. №5. P. 329-357.

VI Ресурсное обеспечение курса

Лаборатории оснащены всем необходимым оборудованием. Имеются установки для измерения электропроводности при вариации температуры и парциального давления кислорода и паров воды; установка для измерения чисел переноса методом ЭДС.

Установки собраны на базе следующих приборов: импедансметры Z-1000P, Z-3000; фильмы Elins в комплекте с программным обеспечением; измерители RIC-817; мосты P5083 и P5030; нановольтметры В2-38; вольтметры В7-40, В7-65; универсальные источники питания; микропроцессоры регуляторов температуры Протерм 100 и Варта ТП-403, датчики влажности Honeywell ННН-3610, электрохимические насосы и датчики на основе стабилизированного диоксида циркония. Имеются также силитовые и муфельные печи.

5 ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР

5.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию

По результатам работы опубликованы следующие статьи в высокорейтинговых журналах (без учета статьи, представленной в отчете 2 этапа):

1. М. В. Морозова, Е. С. Буянова, С. А. Петрова, В. В. Хисаметдинова, Ю. В. Емельянова, А. Н. Шатохина, В. М. Жуковский. Структурная и термическая устойчивость кислородных проводников BIMEVOX // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 475-479

Ниже приведено экспертное заключение для соответствующей статьи.

В целом, по итогам работы к настоящему времени опубликовано 2 статьи в ведущих отечественных и зарубежных журналах.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ ВПО «УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

«_____» _____ 2011 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) декан химического факультета Черепанов Владимир Александрович

(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев **статью** Морозовой М.В., Буяновой Е.С., Петровой С.А., Хисаметдиновой В.В., Емельяновой Ю.В., Шатохиной А.Н., Жуковского В.М. «Структурная и термическая устойчивость кислородных проводников BIMEVOX» (15 листов)

(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует _____
(следует ли)

получить разрешение _____ Министерства образования и науки РФ _____
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения

совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан химического факультета _____ В.А.Черепанов
(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г.Гришин

СТРУКТУРНАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КИСЛОРОДНЫХ ПРОВОДНИКОВ BIMEVOX

© 2011 г. М. В. Морозова, Е. С. Буянова¹, С. А. Петрова*, В. В. Хисаметдинова,
Ю. В. Емельянова, А. Н. Платошина, В. М. Жуковский

Уральский государственный университет
620083, Екатеринбург, просп. Ленина, 51, Россия

*Институт металлургии УрО РАН

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия

Поступила в редакцию 15.06.2010 г.

В работе представлены результаты исследования структурной и термической устойчивости различных модификаций твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX), где $x = 0.05\text{--}0.6$, и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ (BICUTIVOX), где $x = 0.025\text{--}0.50$. Устойчивость оценивали при варьировании термодинамических параметров среды и временных параметров с применением современных методов — высокотемпературного рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, дилатометрии. Доказана устойчивость γ -модификации BIFEVOX в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

Ключевые слова: BIMEVOX, кислород-ионные проводники, термическая устойчивость

ВВЕДЕНИЕ

Семейство твердых электролитов с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, получившее в научной литературе название BIMEVOX, показывает достаточно высокие значения кислородно-ионной проводимости в среднетемпературном интервале 550–950 К. Для применения в качестве мембран электрохимических устройств материалы должны обладать структурной и термической устойчивостью в широком интервале термодинамических параметров и при длительных временных выдержках. В работах [1, 2] достаточно подробно изучены области существования, структурные и транспортные характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$, отмечены особенности фазовых переходов между полиморфными модификациями. Образцы семейства BICUTIVOX кристаллизуются в γ -модификации только после закалки с высокой температуры до комнатной. Область существования γ -модификации для BIFEVOX шире по концентрации и температурному интервалу. Для практического использования интересно поведение этих систем при длительных временных выдержках при температурах, находящихся вблизи возможных температур фазовых переходов.

¹ Адрес автора для переписки: Elena.Buyanova@usn.ru (Е.С. Буянова).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений проводили по стандартной керамической технологии из оксидов соответствующих металлов в температурном интервале 770–1070 К, и с использованием жидких прекурсоров. Для синтеза с жидкими прекурсорами готовили растворы нитратов висмута, меди, железа нужной концентрации. Оксид ванадия растворяли в лимонной кислоте (в массовом соотношении 1 : 3) с образованием цитрата ванадила $2(\text{VO})\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ либо в перексиде водорода. Титан вводили в виде тетрабутоксид- или тетраэтоксититана ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ или $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$). При выбранных значениях содержания замещающего катиона x в реакционных смесях соблюдалось соотношение по металлическим компонентам $\text{Bi} : \text{V} : \text{Me} = 4 : (2 - x) : x$. Растворы смешивали, в зависимости от выбранного варианта синтеза добавляли аммиак либо поливиниловый спирт (ПВС), затем нагревали и выпаривали до получения порошкообразного полупродукта [1]. Окончательную термическую обработку проводили при температурах 873 и 1073 К. Фазовый состав продуктов контролировали рентгенографически (РФА, дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке). Прецизионные и высокотемпературные рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (CuK_α -излучение, β -фильтр, высокотемпературная камера Anton Paar HTK 1200, позиционно-чувствительный детектор VANTEC). Рентгеноструктурный анализ при

Таблица 1. Области существования структурных модификаций твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$

Допант	Значение x для соответствующей модификации			
	α (пр.гр. $C2/m$)	β (пр. гр. $Amam$)	γ (пр.гр. $I4/mmm$)	дополнения
Fe	0.05–0.15	0.175	0.25–0.50	0.55–0.7 – $Aba2$; 0.2 – смесь $Amam$ и $I4/mmm$
CuTi	0.15	–	0.2–0.5	0.025–0.1 – $P-I$

контролируемом парциальном давлении кислорода проводили в интервалах температур 770–1073 К и давлений кислорода $\lg(P_{\text{O}_2} \times 10^{-5})$ от -0.667 до -18 [Па] с помощью дифрактометра ДРОН-3, высокотемпературной приставки УВД-2000 с изолированной от внешней среды газовой атмосферой. Точную регулировку парциального давления кислорода в реакторе проводили автоматически, используя многофункциональный регулятор Zirconia318. Для расчетов параметров элементарной ячейки использовали программные пакеты TOPAS [3] и LMGP [4]. Размеры частиц определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Дилатометрические исследования спеченных образцов проводили на дилатометре DIL 402C Netzsch. Дифференциальный термический анализ выполнен в температурном интервале 293–973 К с помощью термоанализатора STA 409 PC Luxx Netzsch. В качестве стандарта использовали оксид алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы порошки твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX), где $x = 0.05–0.6$, и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ (BICUTIVOX), где $x = 0.025–0.50$. С помощью РФА установлены границы областей гомогенности BIMEVOX и областей существования полиморфных модификаций при комнатной температуре. При небольшом содержании допирующего металла МЕ твердые растворы кристаллизуются в моноклинной или орторомбической модификации, при увеличении концентрации допанта происходит образование тетрагональной γ -модификации (табл. 1). Средний размер зерен полученных порошков варьируется в пределах 0.4–5 мкм (синтез через жидкие прекурсоры) и 1–15 мкм (твердофазный синтез).

Процесс спекания керамики BIMEVOX изучен методом дилатометрического анализа в неизотермическом режиме. Брикетты для исследования изготавливали с использованием 5–10%-ного раствора ПВС для предотвращения повышенной хрупкости брикета. В качестве примера на рис. 1 приведена ти-

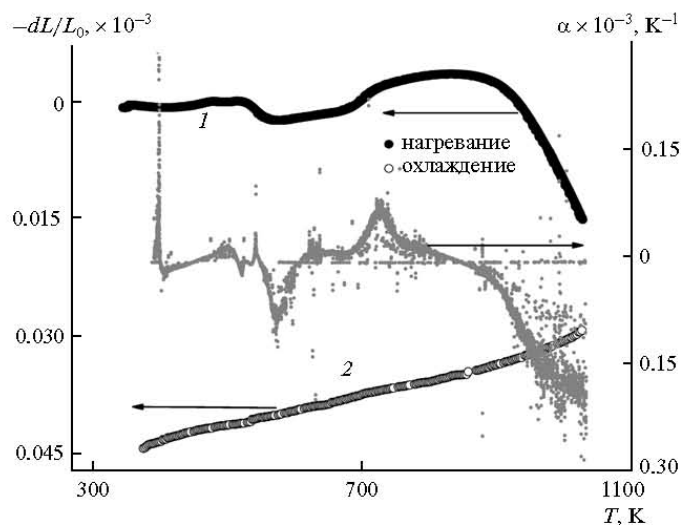


Рис. 1. Дилатометрические кривые процесса спекания $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$: 1 – процесс нагревания, 2 – процесс охлаждения.

пичная dilatометрическая кривая процесса спекания $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{P}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$. Процесс спекания происходит аналогично для всех образцов независимо от состава и полиморфной модификации твердого раствора. При температуре около 500 К происходит выгорание связующего, что приводит к уменьшению линейных размеров образца. При дальнейшем нагревании наблюдается лишь термическое расширение образца, которое сопровождается фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$ или $\alpha \rightarrow \gamma$ для твердых растворов, аттестованных при комнатной температуре как α -модификация. Наиболее интенсивное спекание начинается при 900 К, максимальная скорость спекания наблюдается выше 1000 К. При охлаждении после спекания наблюдается типичная dilatометрическая кривая керамики BIMEVOX с разрывом и изменением угла наклона кривых линейного термического расширения при температурах фазовых переходов для соответствующих составов.

По данным dilatометрии были рассчитаны средние коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) образцов (табл. 2). Наиболее заметное изменение линейных размеров наблюдается при структурном фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$. Наибольшее значение КЛТР характерно для высокотемпературной γ -модификации при низких концентрациях допанта и сопоставимо со значением для кобальтитов лантана–стронция, равным $\sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для образцов, аттестованных при комнатной температуре как тетрагональная γ -модификация, фазовый переход $\gamma \rightarrow \gamma'$ типа порядок–беспорядок сопровождается небольшим изменением КЛТР.

Температуры фазовых переходов и изменение структурных параметров в процессах нагревания–охлаждения и варьировании парциального давления кислорода оценивали методами высокотемпературного РФА, дифференциальной сканирующей калориметрии и dilatометрии на предварительно спеченных образцах. Например, твердый раствор состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Cu}_{0.05}\text{P}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ при нагревании претерпевает два фазовых перехода, что сопровождается изменением вида дифрактограмм в соответствующих температурных интервалах и наличием перегибов на dilatометрических кривых и кривых ДСК. Аналогичная картина с фазовым переходом $\alpha \rightarrow \gamma$ наблюдается для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.925}\text{Cu}_{0.0375}\text{P}_{0.0375}\text{O}_{11-\delta}$ (рис. 2). В табл. 3 сведены температуры фазовых переходов твердых растворов BIMEVOX, определенные dilatометрическим методом.

Исследование кристаллической структуры тетрагонального $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода выявило значительную устойчивость данной модификации в достаточно широком интервале термодинамических параметров. В некоторых случаях (например, для состава $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.6}\text{V}_{1.4}\text{O}_{11-\delta}$, имеющего

Таблица 2. Коэффициенты линейного термического расширения BIMEVOX по результатам dilatометрических измерений

	x	Нагревание		Охлаждение	
		T, К	$\alpha \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	T, К	$\alpha \times 10^6, \text{ K}^{-1}$
Fe	0.05	300–700	14.2	300–490	14.9
				550–700	14.6
	0.2	770–920	19.1	760–920	21.0
		300–590	15.1	300–540	14.8
	0.4	610–920	17.1	620–920	17.6
		300–690	15.3	300–710	15.4
	0.5	710–920	17.0	750–920	17.9
		300–620	14.5	300–710	14.8
		800–920	16.7	770–920	17.2
		300–700	15.4	300–540	15.6
CuTi	0.075	750–790	16.1	620–740	15.1
		820–920	19.6	790–920	21.4
		300–700	15.8	300–510	15.9
	0.1			590–740	15.0
		800–920	19.9	770–920	20.8
		300–700	16.4	300–480	16.1
	0.125			540–700	15.0
		780–920	20.4	760–920	21.1
		300–670	14.8	300–580	14.9
	0.25	670–800	15.3	640–790	15.1
		840–920	17.28	820–920	22.3

орторомбическую решетку) при изменении температуры выявлено нелинейное изменение параметра a при монотонном изменении других параметров, включая объем элементарной ячейки. При нагревании до температуры 840 К структура сохраняется, и происходит лишь термическое расширение образца, структурные изменения с постепенным сближением значений параметров a и b происходят в температурном интервале 840–970 К. При этом ход зависимостей воспроизводится в циклах нагрев–охлаждение, что совместно с отсутствием переходов на кривых ДСК и термического расширения свидетельствует о стабильности составов BIMEVOX (рис. 3).

При варьировании парциального давления кислорода установлено, что переход структуры тетрагональной модификации BIMEVOX в орторомбическую происходит в среде с низким содержанием кислорода (при $\lg(P_{\text{O}_2} \times 10^{-5}) = -18.0$ [Па]) и при температуре выше 770 К. Однако, во всем исследованном интервале температур $298 \leq T \leq 1073$ К и парциальных давлений кислорода $-18 \leq \lg(P_{\text{O}_2} \times 10^{-5}) \leq -0.667$ [Па] не происходит разложения образца.

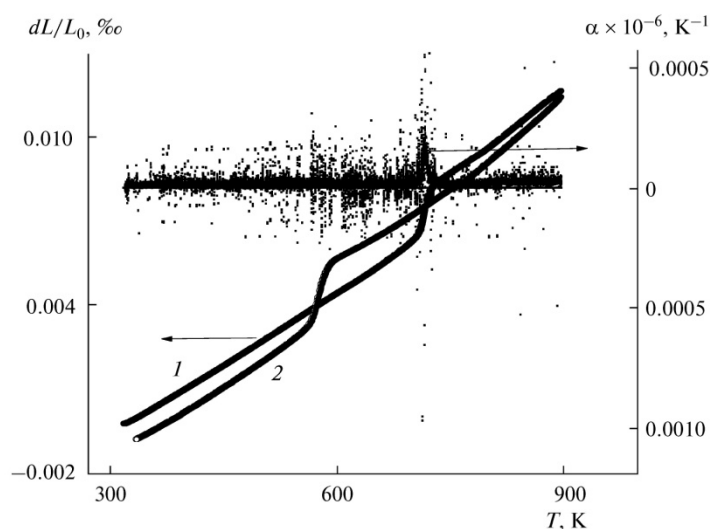


Рис. 2. Дилатометрические кривые для предварительно спеченного брикета $\text{Bi}_4\text{V}_{1.925}\text{Cu}_{0.0375}\text{Ti}_{0.0375}\text{O}_{11-\delta}$: 1 – процесс нагревания, 2 – процесс охлаждения.

Для оценки структурной и термической устойчивости BIMEVOX на воздухе при длительных временных выдержках образцы последовательно отжигались при температурах 723, 823, 923, 973, 1023, 1083 К в прямом и обратном порядке с выдержкой при каждой температуре в течение двух недель. Для всех исследованных составов BICUTIVOX замечено

изменение симметрии ячейки и наличие фазовых переходов при осуществлении длительных циклов нагревание–охлаждение. Кроме того, происходит частичное разложение некоторых составов с образованием примесей. Например, у состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Cu}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_{10.95}$ после 2 недель отжига при 823 К появляются примеси BiVO_4 (~4%) и

Таблица 3. Температуры фазовых переходов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$, определенные дилатометрическим методом

Состав, Me	Модификация при $t_{\text{комн}}$, по РФА	Состав, x	Температура фазового перехода, К		
			$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \gamma'$
Fe	α (пр.гр. $C2/m$)	0.05	651	820	—
		0.1	515	784	—
		0.125	481	780	—
	β (пр. гр. $Amam$)	0.175	—	763	—
		0.2	—	764	—
	γ (пр.гр. $I4/mmm$)	0.3	—	—	760
		0.4	—	—	850
CuTi	α (пр.гр. $P-I$)	0.6	—	—	887
		0.025	669	818	—
		0.05	671	811	—
		0.075	655	799	—
	α (пр.гр. $C2/m$)	0.1	648	773	—
		0.125	617	765	—
	β (пр. гр. $Amam$)	0.2	—	—	—
	γ (пр.гр. $I4/mmm$)	0.25	—	—	—

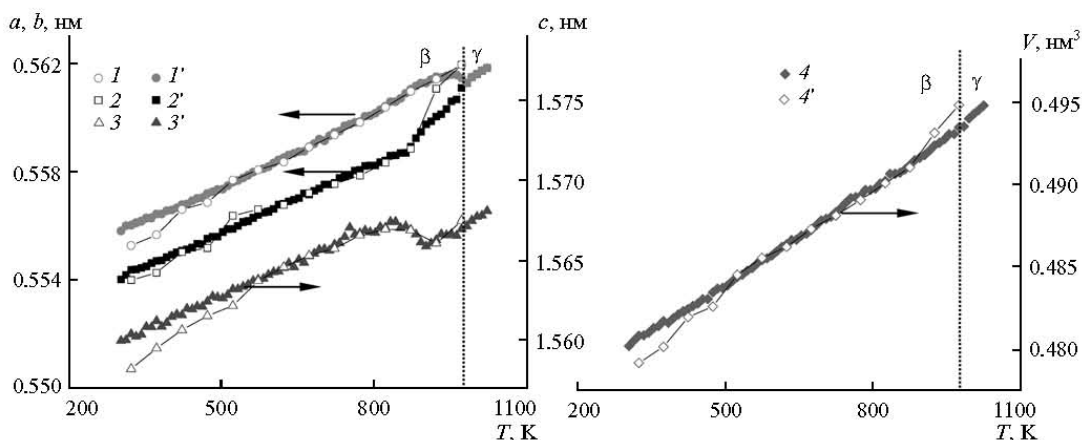


Рис. 3. Зависимости параметров кристаллической решетки от температуры для твердого раствора состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$: 1, 1' – параметр b ; 2, 2' – параметр a ; 3, 3' – параметр c ; 4, 4' – объем элементарной ячейки V . Кривые 1–4 относятся к процессу охлаждения, 1'–4' – к процессу нагревания.

$\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$ (~1%). Смесь полностью трансформируется в твердый раствор BICUTVOX при последующем отжиге при 923 К. При дальнейшем увеличении температуры до 1083 К моноклинная модификация $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Cu}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_{10.95}$ трансформируется в тетрагональную, а движение вниз до температуры 1023 К переводит высокотемпературную γ -модификацию вновь в более низкосимметричную моноклинную.

Для твердых растворов BIFEVOX наблюдается иная картина. При выдержке образцов при 823 К (2 недели отжига) в составе образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10.95}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10.9}$ (отнесенных после синтеза к α -модификации) кроме основных твердых растворов BIMEVOX также появляются примеси состава BiVO_4 (~4%) и $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$ (~1%). Смесь полностью трансформируется обратно в BIFEVOX при выдержке 923 К для обоих составов.

Для образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ с $x = 0.3$ и 0.4 , аттестованных как γ -модификация, и образца с $x = 0.6$, имеющего орторомбическую симметрию элементарной ячейки, во всем температурном диапазоне не выявлено изменения структуры или появления дополнительных фаз. Это свидетельствует об устойчивости данной серии твердых растворов при проведении термоциклических процессов.

Таким образом, при сравнении параметров структурной и термической устойчивости двух серий твердых растворов следует признать составы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x = 0.3$ – 0.6) более подходящими материалами для электрохимических устройств с точки зрения их применения в длительных циклах при варьируемых параметрах среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Блинова А.Л., Жуковский В.М., Журавлев В.Д. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 8. С. 1257.
2. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Бородин Н.А., Захаров Р.Г., Жуковский В.М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 928.
3. Diffrac Plus: Topas Bruker AXS GmbH, Ostliche RheinbruckenstraÙe 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
4. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys., 2003.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных и теоретических исследований первого-второго этапа были выбраны оптимальные составы, условия получения однофазных ультрадисперсных порошков и керамических мембран перовскитоподобных соединений. Для проведения испытаний лабораторных образцов мембран получены соответствующие образцы, которые охарактеризованы по составу, структуре, размерным характеристикам, площади удельной поверхности. Для аттестации материалов использованы самые современные методы и приборы: рентгеноструктурный анализ, современные спектроскопические методы, лазерная дифракция, электронная микроскопия. Термогравиметрическими исследованиями установлен характер процессов внедрения воды в перовскитоподобные оксиды. Исследованы процессы спекания керамики, позволившие установить особенности процессов и оптимальные значения температурно-временных характеристик спекания. Образцы охарактеризованы по плотности спекания, составившей, в основном, 95-98% от теоретического значения. Электропроводность полученных керамических образцов методом спектроскопии электрохимического импеданса в широких концентрационных и температурных диапазонах.

Изготовлены и испытаны мембраны на основе фаз $Ba_2(In_{1-x}M_x)_2O_{5+\delta}$. В ходе исследований было показано, что из порошков состава $Ba_2In_{1.9}W_{0.1}O_{5.15}$ и $Ba_2In_{1.8}Al_{0.2}O_5$ удается получить достаточно плотные керамические образцы, сохраняющие свою устойчивость при термоциклировании в атмосферах с высокой влажностью. Образцы характеризуются значительной чувствительностью к парам воды в газовой фазе и характеризуются униполярной протонной проводимостью при температурах ниже 500 °С. Это позволяет прогнозировать перспективность их использования в качестве датчиков влажности (сенсоров на газообразную воду) с температурной областью функционирования 200-500°С, а также в качестве протонных мембран в водородно-воздушном топливном элементе.

Проведена апробация кислородпроводящего материала BIFEVOX как электролита для топливного элемента в ячейках двух типов, одна из которых, с конструкционной точки зрения, реализуют плоскую модель топливного элемента, а вторая – трубчатую.

Полученные на третьем этапе исследования результаты являются ценной информацией для специалистов в области практического материаловедения, химии и физики твердого тела, так как описывают способы получения керамических мембран новых перспективных составов и методы их аттестации и апробации в макетах электрохимических устройств. Они могут служить справочной информацией по

практически значимым транспортным характеристикам материалов. Уровень проведения исследований и полученных результатов весьма высок, что определяется выступлениями и апробацией на международных и российских конференциях, подготовке публикаций в научных журналах.

Внедрение полученных результатов в учебный процесс нашло свое отражение в разработке учебно-методических комплексов (УМКД) трех новых дисциплин: «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»; «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»; УМКД «Электрохимические методы исследования свойств материалов». Для всех УМКД созданы учебные пособия, описания лабораторного практикума.

В целом, задачи, поставленные перед настоящим исследованием, выполнены полностью. Проведены экспериментальные и теоретические исследования в соответствии с разработанным планом проведения исследований, обобщение и оценка результатов исследований. Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов, подготовлены учебно-методические материалы. Основные результаты НИР опубликованы в зарубежных журналах и журналах ВАК, с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. SEM control program, Version 8.29, JEOL Engineering Co. Ltd. - 2008.
2. Analysis Station, JED series, Version 3.7 (standard software, digital mapping software), JEOL Engineering Co. Ltd. – 2007
3. Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W., Wiik K. Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes // *Catalysis Today*. 2000. № 56. P. 283-295
4. Tai L. –W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M., Sehlin S.R. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ // *Solid State Ionics*. 1995. V. 76. № 3-4. P. 259-271.
5. Jayaraman V., Magrez A., Caldes M., Jobert O., Taulelle F., Rodriguez-Carvajal J., Piffard Y., Brohan L. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Part II: The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$] // *Solid State Ionics*, 2004. V.170. P.25-32.
6. Berastegui P., Hull S., García-García F. J., Eriksson S.-G. The Crystal Structures, Microstructure and Ionic Conductivity of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}(\text{In}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{3-x/2}$ // *J. of Solid State Chemistry*, 2002. V.164. P.119-130.
7. Shimura T. and Yogo T. Electrical properties of the tungsten-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*, 2004. V.175. P.345-348.
8. Rolle A., Daviero-Manaud S., Roussel P., Rubbens A., Vannier R.N. Structure of $\text{BaIn}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_5$ phases: Complementarity of diffraction, Raman and absorption techniques // *Solid State Ionics*, 2008. V. 179. P. 771-775.
9. T. Q. Ta, Tsuji, Y. Yamamura, Thermal and electrical properties of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ substituted for In site by rare earth elements. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. V. 408-412. P. 253-256.
10. Yoshinaga M., Yamaguchi M., Furuya T., Wang S., Hashimoto T. The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*, 2004. V.169. P.9-13.
11. Mohn C.E., Allan N.L., Stolen S. Sr and Ga substituted $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: Linking ionic conductivity and the potential energy surface // *Solid State Ionics*, 2006. V.177. P.223-228.
12. Zhang G.B., Smyth D.M. Protonic conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*, 1995. V.82. P.153-160.
13. Fisher W., Reck G., Schober T. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study // *Solid State Ionics*, 1999. V.116. P.211-215.

14. Teraoka Y., Zhang H.-M., Furukawa S. and Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // Chemistry Letters. 1985. V. 14. № 11. P. 1743-1746.
15. Schober T., Friedrich J., Krug F. Phase transformation in the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid atmospheres below 300°C // Solid State Ionics, 1997. V.99. P.9-13.
16. Speakman S.A., Richardson J.W., Mitchell B.J., Mixture S.T. In-situ diffraction study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics, 2002. V.149. P.247-259
17. Cho H.S., Sakai G., Shimano K., et al. Preparation of BiMeVO_x (Me = Cu, Ti, Zr, Nb, Ta) compounds as solid electrolyte and behavior of their oxygen concentration cells // Sensors and Actuators B: Chemical. 2005. V. 109. № 2. P. 307–314.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

А1. Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

**МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ:
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ**

Учебное пособие по специальному курсу

«Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»

Составители:

М.В. Морозова, Ю.В. Емельянова, А.Ю.Зуев

Екатеринбург

2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Общая характеристика методов синтеза твердофазных материалов

1.2 Твердофазные методы синтеза

1.2.1 Традиционный керамический метод

1.2.2 Механохимический синтез

1.2.3 Синтезы под высоким давлением

1.3 Методы, основанные на различных вариантах смешения исходных компонентов

1.3.1 Методы химического осаждения

1.3.2 Золь – гель метод

1.3.3 Гидротермальный метод

1.3.4 Метод комплексонатной гомогенизации

1.3.5 Метод замены растворителя

1.4 Методы, основанные на различных вариантах удаления растворителя

1.4.1 Распылительная сушка

1.4.2 RESS – метод

1.4.3 Криохимический метод

1.4.4 Метод сжигания

1.4.5 Метод Печини

1.4.6 Целлюлозная (тканевая, бумажная) технология

1.4.7 Метод пиролиза полимерно-солевых композиций

1.5 Методы, основанные на конденсации из газовой фазы

1.5.1 Электровзрыв металлических проволок

1.5.2 Метод импульсного лазерного испарения

1.5.3 Методы синтеза метакомпозитов

2 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

2.1 Твердые электролиты с кислородно-ионной проводимостью

2.2 Протонные электролиты

2.3 Сложнооксидные материалы для электродов и токоподводов. Перовскитоподобные оксиды со смешанной или электронной проводимостью

3 ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ТИПЫ УСТРОЙСТВ

3.1 Топливные элементы

3.1.1 Принцип действия

3.1.2 Типы конструкции ТОТЭ. Требования к материалам

3.2 Оксидные мембранные конверторы

3.2.1 Требования к кислородным мембранам

3.2.2 Термодинамические условия конверсии метана в оксидном мембранном конвертере

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЛИТЕРАТУРА

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из направлений современного материаловедения является поиск или улучшение материалов для создания новых источников питания, конвертеров и датчиков различных газов. В методическом пособии рассмотрено современное состояние науки и техники в этой области, а также изложены основы работы ряда электрохимических устройств, принципы выбора и создания материалов для них. На конкретных примерах представлена взаимосвязь методов синтеза и функциональных свойств веществ, что и является критериями поиска материалов для определенных задач.

Настоящее руководство разработано в рамках специального курса «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение» и предназначено для студентов, специализирующихся в области химии твердого тела, неорганического материаловедения, физической химии.

1 МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Общая характеристика методов синтеза твердофазных материалов

К настоящему времени разработано множество различных методов получения твердофазных оксидных материалов. Все методы по типу химических реакций, на которых они основаны, можно разделить на 2 основные большие группы – *гетерогенные* (реакции, локализованные на границе раздела фаз, которые часто называют обобщающим термином «*твердофазные*») и *гомогенные* (реакции, протекающие в пределах одной фазы – газофазные и жидкофазные). Фундаментальные различия между этими типами реакций, используемых при синтезе твердофазных материалов, можно представить в общем виде:

Жидкофазные или газофазные реакции	Твердофазные реакции
Гомогенные системы	Гетерогенные системы
Появление и/или исчезновение молекул, ионов, радикалов	Появление и/или исчезновение фаз
Ограниченное число промежуточных стадий взаимодействия	Большое число промежуточных стадий взаимодействия

1.2 Твердофазные методы синтеза

Итак, характерной особенностью твердофазных реакций является их топохимический характер, т.е. локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов и продуктов. Еще одной важной особенностью является многостадийность твердофазных реакций, т.е. развитие реакции через несколько последовательно-параллельно протекающих элементарных стадий, различающихся по своей природе и скорости. Стадию, имеющую наименьшую скорость, называют *лимитирующей*, поскольку она определяет (контролирует) скорость процесса в целом.

В процессе физико-химического превращения исходной твердой смеси можно выделить следующие стадии:

1. «Покрывание» одного из реагентов другим. В качестве «покрывающего» реагента выступает компонент более летучий или легкоплавкий, или более способный к поверхностной диффузии.
2. Образование поверхностных молекулярных пленок промежуточного или конечного продукта в местах контакта.
3. Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток.
4. Образование и распад твердых растворов.
5. Диффузия.
6. Спекание и рекристаллизация исходных веществ и продукта реакции.
7. Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.
8. Возгонка.

9. Диссоциация.
10. Возникновение и рост зародышей фазы продукта.
11. Собственно химическое взаимодействие.

Одни из этих процессов являются обязательными стадиями реакции, другие могут сопутствовать ей как параллельные процессы, или вообще не иметь места. В подавляющем большинстве случаев в кинетике твердофазных реакций основную роль играют стадии диффузионного массопереноса, собственно химическое взаимодействие и зародышеобразование.

В общем случае под *диффузией* обычно понимают перемещение мельчайших частиц вещества (атомов, молекул или коллоидных частиц), находящихся в любом агрегатном состоянии, относительно своих ближайших соседей. К протеканию диффузионных процессов приводит лишь перемещение частиц на большие расстояния, существенно превышающие межатомные. В большинстве практически важных случаев диффузия сопровождается формированием направленных потоков вещества, вызванных теми или иными силами, чаще всего – градиентом концентрации, химического или электрохимического потенциала. Диффузионный массоперенос в твердых телах может осуществляться по различным механизмам: по объемному (по системе точечных дефектов), по зернограничному и поверхностному.

Непосредственно *химическое взаимодействие* происходит на границе раздела фаз и состоит в разрыве старых и образовании новых химических связей. Например, реакция $Y_2O_3 + Fe_2O_3$ локализуется на поверхности Y_2O_3 . При этом происходит разрыв связей Y-O, внедрение ионов и образование связей Fe-O и Y-O.

Образование и рост зародышей фазы продукта реакции происходит вслед за реакцией на границе раздела. Эта стадия является наиболее сложной и малоизученной. Для пояснения рассмотрим два случая процессов зародышеобразования:

1. Вследствие непрерывного характера превращений при реакции начальным продуктом является твердый раствор B_2O_3 в АО. Пересыщение твердого раствора приводит к его распаду с образованием зародышей фазы продукта, т.е. AB_2O_4 , а при их росте образуется макроскопическая фаза AB_2O_4 .

2. Даже при сплошном покрывании одного реагента другим химическая реакция начинается на наиболее активных участках поверхности (дислокации, точечные дефекты). Здесь образуются зародыши продукта реакции, рост и слияние которых приводит к появлению сплошной реакционной зоны.

Сложный характер твердофазного взаимодействия отражается на форме кинетических кривых (рисунок 1.1).

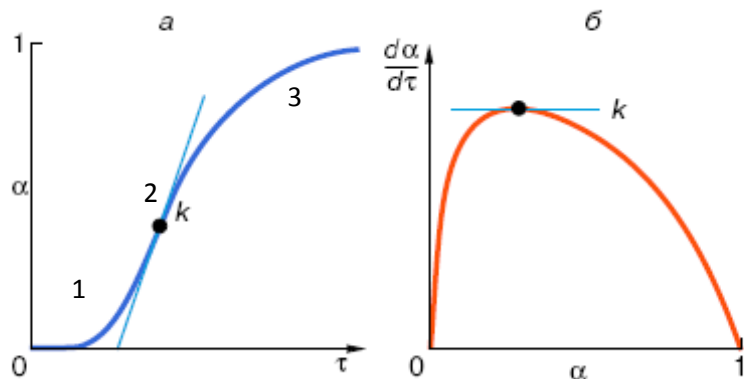


Рисунок 1.1 - Кинетические кривые: степень твердофазного превращения как функция времени (а) и скорость твердофазного превращения как функция степени превращения.

При изотермическом процессе последовательная реализация стадий приводит к появлению трех периодов изменения скорости процесса:

1. Индукционный период реакции – совокупность стартовых изменений системы (покрывание, испарение, переориентация частиц, искажение решетки).
2. Период роста скорости реакции – связан с образованием и ростом ядер продукта в реакционной зоне. Рост зародышей происходит до их слияния и образования сплошной реакционной зоны. Этот момент соответствует максимальной скорости процесса (точка «k»).
3. После образования сплошного слоя продукта контакт исходных веществ нарушается, и дальнейшее взаимодействие протекает за счет диффузии реагентов через слой продукта. Скорость процесса при этом непрерывно уменьшается.

Сложнооксидные соединения можно получать в различном виде, например порошков, керамики, поликристаллических таблеток, трубок и ампул, пленок различной толщины и, наконец, монокристаллов различных размеров и качества. В последнее время помимо традиционного твердотельного метода синтеза применяются методы, использующие золь-гель технологию, криотехнологию, синтез под давлением (ударные волны), химическую сборку и методы синтеза, позволяющие получать наноструктурированные и дисперсные материалы. У каждого метода получения материалов свои преимущества и недостатки. Синтез через жидкие прекурсоры и механохимический метод синтеза, например, позволяют получить образцы с частицами меньших размеров, по сравнению с образцами, полученными по стандартной

керамической технологии. При использовании метода механоактивации еще удастся уменьшить временные затраты (на ~9 порядков быстрее обычного твердофазного синтеза, контролируемого диффузией). При синтезе через жидкие прекурсоры, кроме того, удастся понизить температуру начала процесса фазообразования примерно на 200°C по сравнению с твердофазным синтезом. Поэтому большое число исследований в области технологии керамических материалов связано с разработкой и применением так называемых “химических методов” получения порошков. Химические методы позволяют повысить гомогенность продукта за счет смешения компонентов в растворе на молекулярном уровне и сохранение этого уровня (с большими или меньшими успехами) на последних стадиях. Получаемые порошки имеют достаточно высокую удельную поверхность и, как следствие, активны в процессах твердофазного взаимодействия.

1.2.1 Традиционный керамический метод

В большинстве случаев для получения перовскитоподобных материалов активно используется так называемый “керамический метод”, заключающийся в тщательном механическом смешении оксидов и повторяющихся циклов – “обжиг - помол” для полного обеспечения твердофазного взаимодействия. В ряде случаев вместо оксидов используются более легкодоступные карбонаты, нитраты или другие соли. Например, синтез двойного перовскита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ можно проводить из стехиометрической смеси Gd_2O_3 , Co_3O_4 , BaCO_3 в интервале температур 900-1100°C, сопровождаемый перетиранием смеси для гомогенизации.

Этот метод достаточно традиционен при получении любых видов керамики, однако он обладает рядом существенных недостатков. Главный его недостаток – длительность термической обработки из-за достаточно крупной кристалличности и неоднородности смешения реагентов. При этом чаще всего имеет место неконтролируемый рост кристаллов и, как следствие, помимо химической, еще и гранулометрическая неоднородность без того анизотропных зерен керамических материалов. Другим недостатком многократных помолов является намоление материала мельницы (обычно используют агат, фарфор или сталь) в реакционную смесь, что в ряде случаев может отрицательно сказаться на свойствах получаемого материала.

Указанные недостатки керамического метода привели к широкому распространению различных методов, включающих быструю кристаллизацию в сильнонеравновесных условиях некоторой гомогенной системы (жидкого или твердого раствора) с получением мелкодисперсных (с размером частиц менее 0.1 мкм) твердофазных порошков с высокой степенью химической однородности. Эти порошки могут быть как оксидными, так и солевыми; их последующая термообработка приводит к

образованию конечного продукта синтеза при более низких температурах и за более короткое время, чем в случае керамического синтеза.

Например, для поиска возможности создания манганитов редкоземельных элементов с орторомбической структурой за счет тяжелых р.з. ионов, как правило, используют сочетание высоких давлений (5GPa) и температуры 800°C. Наиболее чистые по фазовому составу образцы с орторомбической структурой удалось получить под давлением, используя в качестве прекурсора гексагональную модификацию.

Стабилизация орторомбической модификации манганитов редкоземельных элементов возможна за счет создания нестехиометрии в катионной подрешетке лантаноида, а также совершенствования методов синтеза, и посредством образования твердых растворов типа $LnMn_{1-x}M_xO_3$, где $M = Cr, Fe, Co$.

1.2.2 Механохимический синтез

С практической точки зрения эффективность процесса обычного твердофазного синтеза является сравнительно небольшой, т.к. скорость диффузии через слой продукта невелика. В смеси, как правило, не достигается плотных контактов между частицами материала, имеется широкое распределение частиц получаемого материала по размеру и т.д. Механическая активация смесей включает диспергирование твердых тел и их пластическую деформацию. Эти процессы усиливают возникновение дефектов и их миграцию в объеме твердого тела, увеличивают число контактов между частицами и приводят к постоянному обновлению поверхности частиц. Указанные факторы приводят к активному химическому взаимодействию между твердыми телами, инициированному механическим воздействием.

При диспергировании наряду с разрушением происходит необратимое пластическое деформирование поверхностных слоев, упрочнение частиц по мере уменьшения их размеров, а также их агрегирование, снижается энергия мелющего тела ввиду появления у тонко измельченных веществ вязкости. В результате изменения условий диспергирования процесс останавливается в некотором состоянии, в котором скорость разрушения становится равной скорости агрегирования.

Часть механической энергии, подведенной к твердому телу во время активации, усваивается им в виде новой поверхности, линейных и точечных дефектов. Кроме того, при механической активации выделяется значительное количество тепла, что связано с превращением кинетической энергии в тепловую в момент столкновения мелющего тела со стенкой барабана или другим телом, с трением частиц, а также с пластическим течением материала. Все эти источники могут быть ответственны за тепловое инициирование реакций.

Механохимические реакции проводятся с помощью механической активации в аппаратах высокой энергии, таких как планетарные, вибрационные мельницы (шаровые, шарокольцевые, стержневые, бегуны, центробежные и др.), истиратели, дезинтеграторы и т.д. Измельчение веществ осуществляется путем последовательного дробления частиц материала мелющими телами.

Наиболее высокой эффективностью и экологической чистотой обладают “сухие” технологии, не требующие вообще (или минимизирующие использование) растворителей для проведения химических реакций. Механохимические процессы отвечают этим требованиям.

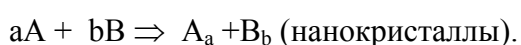
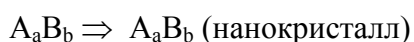
Эти процессы основаны на механической активации твердофазных реакций, протекающих в ходе помола в шаровых или планетарных мельницах. Важно, что подводимая механическая энергия, нередко индуцирует химическое взаимодействие.

Для оптимизации условий механической активации необходимо учитывать целый ряд факторов, так как механизм механохимической реакции включает множество стадий: начальной деформации кристаллических структур реагентов; образования, накопления и взаимодействия точечных и линейных дефектов; диспергирования вещества на блоки, образования промежуточных метастабильных состояний на контакте фаз; химической гомогенизации продукта и последующей релаксации до термодинамически равновесного состояния. Наиболее основательно указанные выше процессы изучены в металлических системах, где механохимические реакции проходят достаточно легко. Однако результаты, полученные в последние годы, указывают на то, что не менее перспективными для изучения механохимических процессов являются ионные и молекулярные кристаллы.

Механохимические процессы идут при относительно низких температурах, когда формирование совершенной кристаллической структуры затруднено, поэтому использование механохимии для синтеза метастабильных состояний, в частности наночастиц и нанокомпозитов, представляет большой интерес. В последние годы механохимические методы получения ультрадисперсных кристаллических материалов получили большое развитие.

Основные типы механохимических реакций, с помощью которых можно получить ультрадисперсные материалы, в том числе нанопорошки и нанокомпозиты вкратце сводятся к следующим:

1. Обычная механическая обработка композита, приводящая к переходу одного из компонентов в нанокристаллическое состояние



Это самый простой и распространенный способ получения при воздействии на смеси твердых веществ мощными механическими импульсами. Если один из компонентов твердый, а другой – мягкий, то по ходу механической обработки будет происходить измельчение одного из них и деформация другого. В итоге может быть получен композит, состоящий из пластинок мягкого компонента, толщина которых может не превышать несколько нанометров, разделенных наночастицами более крупного компонента. Такие нанокомпозиты были получены, например, в бинарных металлических системах Cr-Fe. С помощью механической обработки смеси меди и хрома бы получен механический сплав состава $\text{Cu}_{30}\text{Cr}_{170}$. Исследования сплава методами дифференциальной сканирующей калориметрии и синхротронного излучения, показали, что сплав представляет собой не твердый раствор меди в хrome, а нанокомпозит, в котором наночастицы меди находятся в метастабильной объемно-центрированной фазе (оболочечно-ядерная структура). Механической обработкой смеси Cu-Co (20:80 ат. %) удастся получить нанокомпозит, содержащий наноразмерные частицы кобальта. Детальные структурные исследования нанокомпозита методом ионной полевой микроскопии показали, что наряду с отдельными наночастицами кобальта размером 15 нм, в образце присутствуют металлические кластеры Co размером 1-3 нм, включенные в матрицу меди.

2. Переход аморфной фазы в нанокристалл за счет релаксации части накопленной при наклепе энергии, например, получение нанокомпозитов из аморфных сплавов на основе Fe и Al:

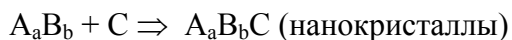
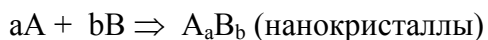


Примером таких процессов могут служить превращения аморфных сплавов состава Fe-Si-B в нанокристаллы при их механической обработке. Было показано, что этот процесс может быть как ускорен добавками (добавки кобальта), так и замедлен (добавка никеля). Добавка ниобия может вообще затормозить этот переход и сохранить аморфный сплав во время обработки. Часто, если обработка проводится на воздухе, образованию нанокомпозита благоприятствует образование на поверхности металла оксидной пленки.

3. Распад соединения, как правило, интерметаллида, с выделением одного из элементов в виде наночастиц:

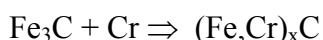
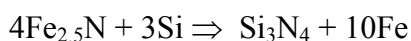
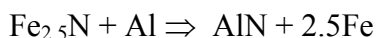


4. Более сложные механохимические реакции:



Например, механической обработкой смесей различных металлов с графитом, кремнием и оловом могут быть получены наночастицы карбидов, силицидов и станнидов.

Другим вариантом получения наноразмерных частиц являются механохимические твердофазные реакции замещения и обмена. В качестве примеров таких реакций можно привести взаимодействие нитрида железа с металлическим алюминием или кремнием, и реакцию карбида железа с хромом:



При гидрировании интерметаллида $\text{Pr}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ образуются наночастицы Cu и Co с размерами 10-20 нм, окруженные продуктами гидрирования $\text{Pr}(\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y)_5\text{H}_x$ и PrH_2 .

Если требуется получить не нанокомпозит, а один из его компонентов в виде наночастиц, то используются другие, специальные приемы. В качестве примера приведем один из них.

Наночастицы никель-цинкового феррита (ZnFe_2O_4) можно получить путем длительной (200 ч) обработки смеси феррита с кварцем. Таким образом, были получены частицы феррита размером от 8 до 50 нм. Для того чтобы отделить от металлов непрореагировавший кварц и другие компоненты, смесь обрабатывают 2М раствором HClO_4 в течение 1 час. Такая обработка приводит к заряджению поверхности феррита, в то время как остальные частицы остаются незаряженными, что и используется для разделения. Ферритовые частицы образуют золь, который может быть разрушен при контролируемом изменении pH.

Известны реакции механохимического восстановления оксидов. Недавно было обнаружено, что если в качестве восстанавливаемого вещества взят не оксид, а пероксид, то механохимическое восстановление может перейти в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Проводя реакцию не в режиме горения, как это обычно бывает в СВС, а в режиме, который можно было бы назвать режимом “тления” путем изменения режима обработки смеси, или, разбавляя смесь инертным разбавителем, можно получить продукт реакции в виде наночастиц размером 40-50 нм. Таким образом, путем взаимодействия BaO_2 с соответствующими металлами были получены алюминат и станнат бария.

Примером механохимического синтеза сложных оксидов из простых может служить получение наночастиц феррита цинка при обработке смеси оксида цинка и оксида железа. Однако полученные механосинтезом наночастицы при нагревании быстро переходят в стабильные крупные кристаллы феррита. Поэтому при проведении механохимического синтеза наноматериалов следует уделить должное внимание оптимизации условий механической обработки.

Одними из первых метод механической активации при синтезе, например, оксидных висмутсодержащих соединений использовали исследователи из Новосибирска (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН). Синтез осуществляли в планетарной мельнице ЭИ-2*150 с использованием барабанов и шаров, изготовленных из керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при частоте вращения 12.4 с^{-1} в течение 20 или 30 мин. Авторами показано, что с помощью данной методики удастся получить твердые растворы в системе $\text{Bi}_2\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{j(x)}$ во всем диапазоне концентраций x , причем взаимодействие начинается уже на стадии механической активации, а полное взаимодействие протекает после отжига активированных смесей при 970 К в течение 6 ч.

Позже попытки получить фазу Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ механохимическим синтезом предпринимались, как минимум, дважды. Механосинтез порошков сложных оксидов, из-за неизбежной неоднородности, возможен лишь для ограниченного списка структурных типов, обладающих способностью к образованию твердых растворов. До сих пор механосинтезом были получены слоистые соединения только со структурой K_2NiF_4 и Cd_2PbO_4 . Перовскиты $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и другие слоистые структуры при механической обработке превращаются в кубическую структуру или переходят в рентгеноаморфное состояние. При исследовании условий получения разных серий твердых растворов BIMEVOX характерные для высокотемпературной γ -фазы дифракционные картины получены во всех смесях оксидов с добавкой MO_{1+z} ($\text{ME} = \text{Zn}, \text{Sc}, \text{Sb}, \text{In}, \text{Pb}$), а также в смеси $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{VO}_2)$. Напротив, в композиции $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5)$, идеально отвечающей формуле фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, обнаружена смесь фаз со структурой флюорита и клинобисванита. После обжига метастабильных порошков в условиях, достаточных для получения плотной керамики, пики на дифракционных картинах резко сужаются, γ -фаза сохраняется даже в окисленном образце с исходным составом $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{VO}_2)$.

В ряде работ показано, что методом механохимической активации с последующим отжигом при невысокой температуре удастся стабилизировать при комнатной температуре сложный оксид с высокой ионной проводимостью $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, принадлежащий к системе $\text{Bi-V}^{\text{V}}\text{-O}_2$ без введения изо- или гетеровалентных заместителей

на позиции V. В этом случае образующийся порошок имеет сферические зерна субмикронного размера, которые при отжиге при 700°C сильно срастаются и имеют размер 3-5 мкм.

1.2.3 Синтезы под высоким давлением

Синтезы под высоким давлением представляют большой интерес, поскольку многие вещества, получаемые в этих условиях, устойчивы или метастабильны при атмосферном давлении и температурах, значительно превышающих комнатную. Для проведения синтезов под высоким давлением применяется различная специальная аппаратура: аппарат Бриджмена, цилиндрическая матрица с поршнем, аппараты типа «белт», тетраэдрический аппарат и другие. В типичном синтезе соединения (при высоком давлении с последующей закалкой) образец помещают в капсулу, доводят его до соответствующего давления (до нескольких десятков-сотен килобар) и затем повышают температуру. После выдерживания при заданной температуре (обычно несколько минут) образец, находящийся под давлением, подвергают закалке путем понижения температуры со скоростью около 400 град/с. После этого снимают давление, которое играет двойную роль в данном методе синтеза: во-первых, благоприятствует протеканию твердофазной реакции, обеспечивая тесный контакт между частицами реагирующих твердофазных компонентов, и, во-вторых, препятствует разложению нестабильных фаз или возгонке летучих соединений.

Однако возможен и синтез под действием **ударного сжатия или ударных волн** при использовании взрывчатых веществ, так как в этом случае можно достигнуть давлений на 1-2 порядка величины выше тех значений, которые могут быть реализованы в обычных статических установках высокого давления. Длительность воздействия ударных волн измеряется несколькими микросекундами. Величины развиваемого давления и температуры зависят от геометрии опыта, плотности сжимаемого вещества и скорости распространения в нем ударной волны. При варьировании этих параметров давление может изменяться от десятков тысяч до миллиона атмосфер, а температура может меняться от нескольких сотен до десятков тысяч градусов. Первый синтез неорганических соединений при ударном сжатии был осуществлен при получении феррита цинка из смеси соответствующих оксидов.

1.3 Методы, основанные на различных вариантах смещения исходных компонентов

1.3.1 Методы химического осаждения

Наиболее простым методом, позволяющим получать высокооднородные солевые смеси, является соосаждение практически нерастворимых солей из растворов. Для

достижения требуемой дисперсности частиц осаждение следует проводить с высокой скоростью, т. е. при сильном пересыщении, которое достигается смешением исходного раствора с раствором, содержащим ион-осадитель. Очевидно, что этот ион (как правило, разлагаемый при нагревании анион) должен образовывать практически нерастворимые соли со всеми элементами, входящими в целевой продукт. Поскольку произведения растворимости осаждаемых солей, как правило, различаются на несколько порядков, необходимая для получения однородных смесей одновременность осаждения может быть достигнута только при добавлении малых порций исходного раствора к избытку концентрированного раствора осадителя.

Для полного осаждения (особенно на начальных стадиях процесса) необходимо, чтобы значения произведения растворимости осаждаемых солей были очень малы, и показатель pH раствора осадителя можно было контролировать. При этом желательно, чтобы химическая форма осадителя в растворе позволяла ему полностью переходить в газовую фазу при нагревании (в виде кислот или аммонийных солей), в противном случае необходима дополнительная стадия отмывки осадка от избытка осадителя. Наиболее распространены два типа химического осаждения – оксалатный и карбонатный методы.

Для осаждения оксалатов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителей – смеси щавелевая кислота – аммиак, щавелевая кислота – триэтиламин, либо избыток насыщенного раствора оксалата аммония при фиксированной кислотности раствора, либо водный раствор диметилосалата.

Осаждение карбонатов аналогично оксалатам. В качестве осадителя при осаждении карбонатных солей используются избыток гидрокарбоната аммония, избыток карбоната натрия, карбонат тетраметиламмония. Осаждение проводят при $\text{pH} > 8$, создаваемом добавлением раствора аммиака или гидроксида натрия. Однако приходится уделять особое внимание стадии промывки осадка, поскольку примеси щелочных металлов могут изменять свойства получаемых материалов.

Например, для получения $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ предлагается метод соосаждения в аммиаке ($\text{pH} = 11$) из растворов нитрата висмута и ванадата аммония в стехиометрических соотношениях. В этих условиях можно получить гомогенный мелкозернистый порошок ($< 10 \mu\text{m}$) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

1.3.2 Золь – гель метод

Широкое распространение получили методы синтеза неорганических материалов из специально приготовленных коллоидных растворов на основе оксидов или реже – сульфидов металлов.

Преимущество коллоидного раствора перед истинным заключается, с одной стороны, в том, что в нем могут сосуществовать элементы, которые не сосуществуют вместе в истинных растворах, например бор или кремний (в виде боратов или силикатов) и переходные металлы. С другой стороны, в коллоидном растворе часто можно более свободно изменять соотношение компонентов; низкая растворимость больше не является препятствием, поскольку и само понятие “растворимость” к коллоидным системам неприменимо.

Кроме того, коллоидные системы состоят из очень мелких частиц (10–100 Å), которые при высушивании по – разному распределяются в пространстве, и таким образом можно получить самые разнообразные по свойствам материалы. Например, если намазать слой коллоидного раствора оксида на тонкую органическую пленку, а затем высушить его и сжечь пленку в кислороде, то получаем пористую мембрану для очистки жидкостей (например, питьевой воды) фильтрацией. Пропуская коллоидный раствор через фильтры с заданным размером отверстий и при этом, высушивая его, можно приготовить волокна. Простое высушивание таких растворов дает мелкие, очень реакционно-способные порошки с большой площадью поверхности, что используется для приготовления катализаторов или получения плотных (иногда даже прозрачных) керамических изделий или стекол. Собирательное название этих методов - золь-гель-технология подчеркивает, что в основе обсуждаемых процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю).

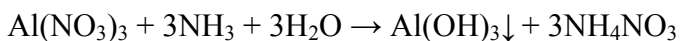
Гелеобразование может быть организовано различными способами и может приводить либо к мицеллярным, либо полимерным гелям. В первом случае условия осаждения определяются наличием в растворе электролитов, которые нейтрализуют двойной электрический слой на поверхности мицелл, или пространственными факторами, связанными с ассоциацией и слипанием частиц (оба процесса затрудняют мицеллообразование). Во втором случае определяющими параметрами являются глубина и скорость протекания химических реакций, регулирующих рост и разветвленность полимерной цепи.

В полимерных системах гель построен из длинноцепных молекул, которые и далее постепенно сшиваются друг с другом, давая плотные сетки.

Мицеллярные гели состоят из отдельных коллоидных частиц, образующихся за счет водородных связей или электростатического взаимодействия разветвленной цепи.

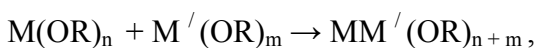
Мицеллярные растворы, как правило, готовят гидролизом растворов неорганических солей в присутствии оснований с последующей пептизацией (процесс, обратный коагуляции и связанный с распадом агрегатов до частиц первоначальных

размеров; в данном случае осуществляется введением в реактор разбавленных растворов электролитов) образующегося осадка гидроксида (“гидроксополимерный метод”), в частности:

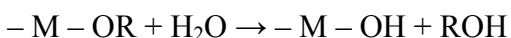


Для получения полимерных гелей необходимо избегать присутствия в растворе электролитов, так как адсорбция ионов на поверхности частиц создает двойной электрический слой и способствует формированию и стабилизации мицелл. Наиболее часто для этой цели используют реакцию гидролиза алкоголятов металлов $\text{M}(\text{OR})_n$ (где R – алкильный радикал), поскольку единственными побочными продуктами в этих реакциях являются весьма слабые электролиты – спирты ROH. Процесс гелеобразования в этом случае – итог как минимум четырех последовательных реакций:

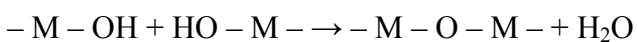
а) взаимодействие алкоголятов друг с другом



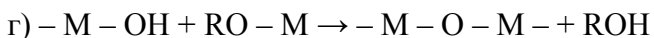
б) гидролиз



в) поликонденсация



(дегидратация)



(деалкоксилирование).

Образующие полимерный гель неорганические молекулы проявляют очень высокую химическую активность.

Для того чтобы гель превратился, наконец, в оксидный материал, он должен пройти несколько этапов обработки. Первый из них – “старение”, то есть превращение, происходящее во времени. Оно неизбежно, так как система коллоидный осадок – гель неравновесная. Далее формование, высушивание, термообработка.

Данным методом был получен ниобат лития LiNbO_3 . Высушенный при 150°C рентгеноаморфный порошок состоял, по данным электронографии, из ультрамикрорекристаллитов размером менее 5 нм. При термообработке выше 350°C в аморфной матрице появлялись кристаллиты размером 0.01 – 0.02 мкм, число которых постепенно возрастало с повышением температуры до 600°C . При повышении температуры до 900°C порошок проявлял высокую стабильность в отношении размеров кристаллитов.

Было предложено вести синтез $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ золь-гель методом из раствора нитратов Ba, Co и Gd с добавлением ЭДТА и лимонной кислоты. Выпаривание указанного раствора проходит через стадии образования сначала геля, а затем золя, содержащих сложного состава комплексы катионов металлов и анионов ЭДТА и лимонной кислоты. Сухой остаток выпаривания продолжают нагревать до момента пиролиза. Продукт пиролиза отжигают при 1000°C для завершения фазообразования и удаления не пиролизовавшихся остатков. Для синтеза данных соединений используется также метод Печини с комплексообразователем лимонной кислотой, при этом режимы отжигов те же. Предлагается для синтеза также применять смесь этиленгликоля и лимонной кислоты.

Наноструктурированные биметаллические оксиды составов BiVO_4 , $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, $\text{Bi}_2\text{V}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) можно получать также методом металлоорганического разложения.

1.3.3 Гидротермальный метод

В последние годы для получения нанокристаллических оксидных материалов все более широкое применение находит гидротермальный метод, который позволяет управлять морфологией дисперсного продукта за счет варьирования параметров проведения процесса (температуры, концентрации раствора, продолжительности процесса и так далее). Например, этим методом был проведен синтез нанокристаллических порошков различных модификаций ZrO_2 и TiO_2 с размерами частиц от 3 до 30 нм; CaWO_4 – с размером частиц 20-40 нм.

Получение тонкодисперсных порошков ванадатов возможно через гидротермальный синтез нерастворимых или плохо растворимых соединений. Суть процесса заключается в незначительной растворимости гидрата пентаоксида ванадия в воде при нагревании, в результате чего он приобретает слабокислотные свойства, способность разлагать соли слабых летучих кислот (например, карбонаты) и формировать более нерастворимые соединения (например, метаванадаты), или растворимые кристаллогидраты. Возможно и взаимодействие с оксидами, имеющими выраженный основной характер. Весьма умеренные температуры, низкая концентрация, при которых идет формирование соединений, должны обеспечить субмикронные размеры порошков конечных продуктов. Но более широкие возможности синтеза тонких порошков, хорошо гомогенизированных полупродуктов появляются при использовании устойчивых растворов, содержащих катионы висмута и оксокатионы ванадия.

1.3.4 Метод комплексокатной гомогенизации

Данный метод является одним из наиболее эффективных и простых методов получения однородных смесей исходных компонентов, входящих в состав керамических материалов. При использовании приема гомогенизации компонентов на молекулярном

уровне, то есть в растворах, очень важен выбор химического реагента, позволяющего находиться в растворимом состоянии всем металлическим составляющим керамики. Для металлов с ярко-выраженными катинообразующими функциями это могут быть растворы нитратов соответствующих металлов. В случае, когда в состав керамики входит металл с анинообразующими функциями (Ti, Zr, Nb и так далее), то здесь для перевода и удержания в растворе таких компонентов необходимы специальные методы с учетом особенностей химии переходных металлов. Наиболее распространенным способом в данном случае является применение комплексообразователей различной природы (как неорганических, так и органических). В литературе описаны глицин-нитратный, цитратный методы перевода и удержания в растворе компонентов будущей керамики. Дальнейшим развитием данного метода явилось использование полиядерных комплексонов.

Для химической гомогенизации с использованием полиядерных комплексонов наиболее перспективными являются высокодентатные комплексоны, широко применяемые в практической химии - ЭДТК (H_4A), четырехосновная кислота (дентатность ее равна 6) и пятиосновная ДТПК (H_5L) с дентатностью 8. Высокая дентатность этих комплексонов и особенности их строения делают возможным образование прочных пятичленных циклов практически со всеми катионами элементов-металлов. Именно образование полиядерных гетерометаллических комплексонов, то есть координационных соединений, в которых катионы нескольких различных по химической природе металлов связаны между собой полидентатными лигандами, лежит в основе метода комплексоновой гомогенизации. Вследствие полиядерного комплексообразования при концентрировании растворов гетерометаллических комплексонов исключаются процессы расслаивания и селективной кристаллизации, а при полном обезвоживании растворы превращаются в стеклообразные твердые продукты, где все катионы распределены равномерно. При прокаливании твердых исходных веществ, представляющих собой полиядерные гетерометаллические комплексоны, равномерное распределение катионов сохраняется и происходит образование оксидных материалов с высокооднородным распределением катионов.

Данным методом, например, были получены титанат бария $BaTiO_3$, который представлял собой тонкий, текучий порошок, кристаллиты которого размером 0.2 – 0.4 мкм объединены в прочные агрегаты размером несколько микрометров, а также цирконат бария $BaZrO_3$ с размером кристаллитов около 35 нм, объединенных в агрегаты размером от 100 до 350 нм.

1.3.5 Метод замены растворителя

Метод замены растворителя основан на эффекте высаливания – резком уменьшению растворимости солей в водно–органических смесях по сравнению с чистой водой. Его удобнее всего применять к солям, которые обладают высокой растворимостью в воде и практически нулевой растворимостью в водно–органических смесях с малым содержанием органического компонента. Органические вещества, используемые в качестве высаливающего агента, должны обладать неограниченной растворимостью в воде и относительно высоким давлением паров при комнатной температуре. Этим критериям в полной мере отвечает ацетон, который чаще всего используют для гомогенизации солевых компонентов методом замены растворителя (можно использовать также этиловый, изопропиловый спирты и другие). Специфика метода, связанная с необходимостью применения значительных количеств летучих органических веществ, к сожалению, делает этот экспрессный и интересный лабораторный метод получения керамических порошков проблематичным для его промышленного использования.

1.4 Методы, основанные на различных вариантах удаления растворителя

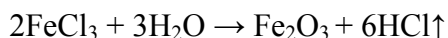
1.4.1 Распылительная сушка

Испарение молекулярных соединений или порошковых смесей могут происходить не только за счет их нагревания. В последние годы появилось большое количество литературных данных об использовании для этой цели лазерного, микроволнового излучения. Эту группу методов иногда называют ”методы PVD”.

Распылительная сушка это наиболее крупномасштабный путь получения активных мелкодисперсных порошков для производства керамических материалов. Суть метода состоит в том, что смесь растворов солей, переведенная посредством ультразвукового распылителя в состояние аэрозоля с размером частиц 0.5 – 0.8 мкм, переносится газом – носителем в горячую камеру или плазменную струю, где происходит мгновенное (полное или частичное) разложение частиц; образовавшийся оксидно-солевой продукт собирают на фильтре.

Смешение компонентов в растворе на атомном уровне, практически мгновенное обезвоживание и разложение микрокапель аэрозоля позволяет получить однородный продукт, избежав присущие керамическому методу процессы повторного перемола и обжига, загрязняющие продукт и приводящие к ненормированному росту зерен. Вместе с тем получаемые порошки могут загрязняться материалами, из которых сделана камера для распыления; помимо этого, для того чтобы избежать образования карбонатов, приходится тщательно очищать большие объемы газа-носителя (кислорода) от примесей CO_2 . Распылительную сушку используют для получения и порошков, и пленок. Вариант данного метода успешно применяется на большинстве металлургических комбинатов для

получения оксида железа из хлоридных растворов, в частности, порошков оксида железа для магнитных лент, имеющих специальную форму и размер частиц.



Метод SPVD (осаждение из паровой фазы методом взрыва) исследовался, к примеру, для синтеза чистых и Bi-допированных нанопорошков ZnO. Состав продуктов оказывается обогащенным Bi₂O₃ по сравнению с исходными оксидами. Значение параметров решетки нанопорошков, содержащих Bi₂O₃, практически не зависят от содержания последнего, но величина параметра *c* значительно ниже значения соответствующего параметра ZnO. Электропроводность нанопорошков состава (95.2 ZnO+4.8 Bi₂O₃) почти на порядок выше проводимости β-Bi₂O₃.

1.4.2 RESS – метод

Данный метод используется для получения неорганических материалов методом быстрого расширения сверхкритических водных растворов. Критические параметры воды: $T_k = 647 \text{ K}$; $p_k = 22 \text{ МПа}$. Сверхкритический раствор очень быстро (за $10^{-5} - 10^{-6} \text{ с}$) расширяют в приемной камере. Высокие значения температуры ($> 773 \text{ K}$) и давления ($> 100 \text{ МПа}$) раствора перед соплом обеспечивают переход растворителя (воды) в газообразное состояние (при расширении в приемную камеру). При этом образуется тонкодисперсный сухой порошок, который собирается на фильтре. Например, RESS – установка применялась для синтеза прекурсоров и получения высокотемпературных сверхпроводников состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

1.4.3 Криохимический метод

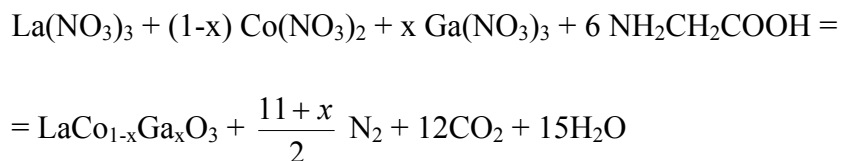
Этот метод заключается в распылении растворов солевых компонентов в жидкий, не смешивающийся с растворителем, хладагент. Быстрое замораживание отдельных капель раствора позволяет получить собственно криохимический продукт, представляющий собой мелкие криогранулы, имеющие, как правило, сферическую форму с достаточно равномерным распределением исходных солевых компонентов по их объему. Удаление растворителя из замороженного продукта проводят методом сублимации при низких давлениях и температурах, не превышающих температуры плавления криогранул. Несмотря на определенные преимущества, криохимический метод имеет недостатки. Так, при быстром замораживании растворов кристаллизация нитратных солей протекает лишь частично, и в криогранулах сохраняется значительное количество аморфных фаз, что приводит к плавлению материала при сублимационной сушке и, следовательно, способствует сегрегации отдельных компонентов и нарушению гомогенности смешения, достигнутой при быстром замораживании.

1.4.4 Метод сжигания

Метод основан на термообработке смесей необходимых исходных компонентов и «горючего» в качестве, которого обычно используют такие органические соединения, которые легко окисляются и не вносят загрязнений в получаемый продукт. В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые разрыхляют исходные компоненты, позволяя получить керамику в мелкодисперсном состоянии. Например, при синтезе допированного галлата лантана состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ по глицин – нитратной технологии и избытке глицина в качестве топлива и комплексоната, промежуточный продукт, полученный при сжигании упаренной исходной смеси при 650°C имел удельную поверхность $20 \text{ м}^2/\text{г}$, то есть находился в достаточно мелкодисперсном состоянии. Это позволило получить конечный продукт всего за восемь часов отжига при ступенчатом повышении температуры от 800°C до 1400°C . Аналогичный метод описан применительно к синтезу $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ из нитрата стронция, оксалатониобата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и оксида висмута с добавлением мочевины в качестве топлива. Полученное вещество представляет собой тонкодисперсный порошок с размерами кристаллитов 12-15 нм и удельной поверхностью $13\text{-}3 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от температуры обработки. Стадии обжига обычно предшествует стадия упаривания исходных растворов, в процессе которой происходит смешение исходных компонентов на атомном или молекулярном уровне. При приготовлении многокомпонентных смесей (особенно смесей различных по химической природе реагентов) могут возникать трудности с удержанием их в растворимом состоянии. Существуют способы перевода всех или нескольких компонентов таких смесей в комплексные соединения с последующей сушкой и сжиганием полученных полупродуктов. Описано применение солей карбоновых кислот в целях получения оксидных материалов, что привело к созданию нового направления синтеза – карбоксилатной технологии, успешно развиваемой в настоящее время и являющейся перспективной. Описано получение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ из растворов солей муравьиной кислоты. Применение формиатов для синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, позволило получить шихту высокой гомогенности и реакционной способности, не ниже достигнутой при использовании золь – гель метода. В процессе пиролиза формиатов отсутствует возгонка отдельных компонентов с потерей заданного стехиометрического соотношения, которая возможна для нитратных систем.

В литературе имеется десятки статей по глицин-нитратному синтезу хромитов, кобальтитов, ферритов, галлатов, купритов, марганитов и других сложных оксидов, а также твердых растворов на их основе.

Например, синтез допированного галлата лантана состава $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, с $x=0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ можно проводить по реакции:



«Пепел», полученный после самовоспламенения, необходимо отжечь при температурах 650-1200°C с промежуточными перетираниями, в результате чего получается мелкодисперсный допированный галлат лантана с удельной поверхностью 20 м²/г. Глицин-нитратный метод позволяет значительно снизить температуру и время отжига, необходимые для получения конечного продукта, по сравнению с керамическим методом.

Одним из вариантов метода сжигания можно считать и метод сжигания на целлюлозном носителе. По этому варианту бумажный фильтр или чистая целлюлоза пропитываются раствором, содержащим в растворимом состоянии все необходимые компоненты, высушивается и сжигается, так же как и в методе сжигания. Таким образом удалось получить нанокристаллический $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ с размером частиц 8-35 нм.

При сравнении различных методов получения порошков на примере YAlO_3 можно выявить следующие особенности. Синтез моноалюмината иттрия по “полукерамической” технологии начинается около 1400°C. При 1600°C формируется в основном одна фаза – моноалюминат иттрия. Однако в значительном количестве (до 10 -15 %) присутствуют и фазы состава $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Практически однофазный моноалюминат иттрия со структурой типа перовскита образуется лишь при 1650°C и выше.

При аммиачном способе получения прокаливание при 1300°C приводит к появлению моноалюмината иттрия, при 1400°C фаза моноалюмината иттрия является преобладающей, а при 1500°C зафиксирован однофазный продукт со структурой типа перовскита.

При оксалатном методе получения практически однофазный моноалюминат иттрия со структурой типа перовскита образуется при 1400°C.

В случае метода распылительной сушки образование моноалюмината иттрия завершается к 1300°C.

Наблюдаемые закономерности в протекании синтеза моноалюмината иттрия при различных методах находятся в полном соответствии с микроструктурой исходных порошков. Так, в случае “полукерамического” метода достаточно ярко выражена

микронеоднородность образующихся осадков, размер отдельных частиц достигает 50 – 200 мкм.

В случае гидроокисного метода наблюдается большая однородность осадков, что способствует более полному протеканию диффузии реагирующих компонентов и ускорению процесса образования моноалюмината иттрия.

Свежеосажденными продуктами оксалатной технологии являются мелкокристаллические осадки с размером частиц не более 5-10 мкм. Синтез моноалюмината иттрия при этом способе протекает при значительно более низких температурах.

Продуктом метода распылительной сушки растворов является весьма однородный тонкодисперсный порошок с размером индивидуальных частиц менее 1 мкм. Высокая однородность, дисперсность таких порошков, очень развитая поверхность частиц способствуют наиболее высокой скорости синтеза моноалюмината иттрия.

Таким образом, в настоящее время разработан целый ряд методов синтеза прекурсоров для получения керамических порошков, использующих как разнообразные технологические приемы, так и различные исходные вещества.

1.4.5 Метод Печини

В начале 90-х г.г. XX в. Печини предложил использовать для синтеза неорганических веществ метод, включающий предварительную стадию взаимодействия исходных компонентов в растворе. Как и в глицин-нитратном методе, исходными веществами для синтеза сложного оксида служили нитраты металлов, водные растворы которых смешивали в стехиометрических количествах, и добавляли в полученный раствор органическое вещество, которое должно удовлетворять двум условиям: 1) образовывать комплексные соединения с искомыми металлами; 2) являться органическим топливом. Этим требованиям хорошо удовлетворяет лимонная кислота, винная кислота, глицин. Таким образом, глицин-нитратный метод является фактически частным случаем метода Печини. В классическом случае в синтезе Печини использовалась лимонная кислота.

Синтез Печини также имеет две разновидности.

В первом случае в растворы нитратов добавляют лимонную кислоту, тщательно перемешивают раствор до ее полного растворения, упаривают. Далее, как и в глицин-нитратном способе, происходит воспламенение смеси с образованием пепла, который отжигают при более высоких температурах с промежуточными перетирами, в результате чего формируется ультрадисперсный порошок сложного оксида.

Во втором случае в раствор нитратов металлов, помимо лимонной кислоты вводят этиленгликоль. Раствор медленно упаривают до образования резиноподобного прекурсора, который затем подвергают термической обработке. В ходе синтеза металлические ионы и лимонная кислота образуют хелатные комплексы. Хелаты имеют свободные гидроксильные группы, за счет которых происходит полиэтерификация хелатов с многоатомным спиртом (этиленгликолем, например). Вследствие этого достигается равномерное распределение ионов различных металлов в резиноподобном прекурсор, при сжигании которого и последующей термообработке образуется однофазный высокодисперсный сложнооксидный продукт.

Как упоминалось выше, вместо лимонной кислоты можно использовать любое другое органическое топливо, способное образовывать комплексы с металлами. Например, в литературе имеется описание синтеза методом Печини нанокристаллического ниобата лития, где в качестве топлива использована мочевины. В результате синтеза, последней стадией которого был изотермический отжиг при 550°C, в течение двух часов получен однофазный продукт с размерами частиц менее 1 мкм.

Преимущества метода Печини состоят в том, что он позволяет приготовить сложные составы, обеспечивает хорошую однородность через смешение исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, позволяет контролировать стехиометрию в синтезируемых образцах, а также не требует высокой температуры для реализации процесса. Методом Печини обычно получают сложнооксидные материалы с размером частиц порядка сотен нанометров.

1.4.6 Целлюлозная (тканевая, бумажная) технология

При синтезе по данной методике бумажный фильтр или чистая целлюлоза пропитываются раствором, содержащим в растворимом состоянии все необходимые компоненты. Далее «фильтр» высушивается и сжигается. Проиллюстрируем данную методику следующей схемой:



Разрушение	комплекса
Кнехта,	образование
активированной	формы
целлюлозы	

↓ пропитка водными растворами солей

Образование
интеркалатов соли в целлюлозе

↓ обработка раствором щавелевой кислоты в этаноле

Образование	МОЦК
вследствие	ионообменной
реакции	

↓ термоокисление на воздухе 450-500°C

Порошок	дисперсного
продукта	

Особенно хороший результат получается при использовании структурно-модифицированной целлюлозы, которая обладает значительно большей (в 2.5 раза) сорбционной способностью к неорганическим солям.

Структурно-модифицированную целлюлозу получают следующим образом. Сначала целлюлозу обрабатывают 70%-ной азотной кислотой, в результате чего образуется соединение Кнехта $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot nHNO_3$, при гидролизе которого получается структурно-модифицированная целлюлоза. Затем пропитывают активированную целлюлозу водными растворами солей, содержащих ионы металлов в стехиометрически необходимых для синтеза соотношениях. 1 г целлюлозы впитывает приблизительно 1.2 мл раствора.

Использование этанола в качестве растворителя щавелевой кислоты на следующей стадии способствует разрушению гидратной оболочки ионов и ускоряет транспорт молекул щавелевой кислоты вглубь волокон целлюлозы.

Казалось бы, на этой стадии должно произойти взаимодействие щавелевой кислоты с ионами металлов с образованием оксалатов металлов. Однако рентгенофазовый анализ металл-оксалат-целлюлозного комплекса (МОЦК) показывает отсутствие фаз оксалатов

металлов и аморфизацию целлюлозной матрицы. На этом основании можно предположить, что полученный продукт (МОЦК) является соединением внедрения.

Следующей стадией является сжигание пропитанных растворами и высушенных целлюлозных волокон. В результате термоокисления, которое обычно полностью завершается при 450°C, образуется сложный оксид. Волокна целлюлозы играют роль армирующего носителя по отношению к солевым компонентам и препятствуют их агрегации при термообработке. В то же время целлюлозная матрица играет роль диспергатора образующегося оксида за счет бурного газовыделения при ее пиролизе. Получаемый в результате термообработки МОЦК оксид представляет собой рыхлые хлопья, сохраняющие фрагментами фактуру исходного целлюлозного сырья и диспергирующиеся в мелкий порошок.

В литературе описано получение данным методом нанокристаллических твердых растворов $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ с размером частиц 8-35 нм, $\text{Zr}_{0.9}\text{Yd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ с размером частиц 12-18 нм, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ с размером частиц 10 нм. При получении последнего продукта использовалась упрощенная схема, в которой отсутствовала стадия обработки спиртовым раствором щелочи. Целлюлозу просто пропитывали нитратами лантана, стронция и марганца, высушивали и сжигали. Несмотря на простоту и быстроту этого способа был получен прекрасный результат – порошок с размером частиц 10 нм, которые были сгруппированы таким образом, что повторяли форму волокон целлюлозы – матрицы, на которой происходило образование зародышей и рост частиц.

1.4.7 Метод пиролиза полимерно-солевых композиций

Методы получения сложных оксидов в виде покрытий, порошков, керамики с использованием солевых форм обладают рядом преимуществ, обеспечивая, например, возможность пропитки носителей, снижение температуры синтеза, формирование продуктов с высокой удельной поверхностью и т.д. Получение сложнооксидных материалов с использованием термически разлагающихся солей было применено на практике, например, для синтеза ферритов со структурой шпинели, граната. Указанные методы применялись и к такому классу соединений, как кобальтиты или манганиты лантана-стронция, обладающие перовскитной структурой, а также к сверхпроводящим купратам. Растворы алкоксидов и карбоксилатов нашли применение при синтезе пленок и порошков титаната бария, свинца, других сегнетоэлектриков, ферритов. В результате поиска путей синтеза сложных оксидов, наиболее приемлемых с технологической точки зрения, большинство исследователей пришли к необходимости введения в солевые растворы полимерных добавок. Одной из главных особенностей полимерно-солевых композиций является их пленкообразующая способность. При этом в принципе могут быть использованы как природные высокомолекулярные вещества (крахмал, агар-агар),

так и синтетические (полимерные кислоты, спирты, этилцеллюлоза и др.). Такие компоненты вводятся, во-первых, в виде готовых полимеров. Во-вторых, возможен другой путь, когда полимеризация происходит непосредственно в композиции (растворе). Такой путь реализуется, например, при длительном кипячении ацетатов, цитратов или комплексов ЭДТА выбранных металлов с этиленгликолем. В частности, для этого были взяты соли иттрия, бария и меди для синтеза высокотемпературного сверхпроводящего материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

В качестве солевых форм, используемых для синтеза сложнооксидных материалов, пригодны термически разлагающиеся соединения, к которым, прежде всего, относятся среди неорганических солей нитраты, в некоторых случаях могут быть использованы сульфаты и другие формы. Органические соли ряда жирных кислот (формиаты, ацетаты и пр.), цитраты, тартраты также могут быть применены при синтезе сложных оксидов. Для введения в состав сложных оксидов таких металлов как молибден, ванадий, вольфрам используются кислородсодержащие соли аммония: гептамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, метаванадат аммония NH_4VO_3 , додекавольфрамат аммония $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot nH_2O$. Подобные соли называют еще полиоксометаллатами, т.к. они состоят из кислородных полиэдров d-металлов (например, октаэдрической или тетраэдрической конфигурации), соединенных между собой в блоки через общие вершины, ребра или грани.

В качестве полимерных компонентов часто используются водорастворимые неионогенные полимеры, которые образуют устойчивые водные растворы с солевыми формами. Характеристики таких полимеров в значительной мере стандартизованы и более воспроизводимы, чем для природных полимерных сред, существует возможность выбора материалов с различной степенью полимеризации, молекулярной массой, числом замещенных функциональных групп (например, процент метильных групп в МЦ или остаточных неомыленных ацетатных групп в ПВС) и т.п.

Свойства используемых полимерных компонентов различны: так, поливинилпирролидон и полиэтиленоксид лучше растворимы в воде, но, в отличие от поливинилового спирта, не способны к гелеобразованию. Метилцеллюлоза склонна к желированию растворов. Поливинилпирролидон выделяется из водных растворов в аморфном состоянии, а полиэтиленоксид — хорошо кристаллизуется. Поливиниловый спирт относится к частично кристаллизующимся полимерам. Различие свойств полимерных компонентов позволяет варьировать характеристики полимерно-солевых композиций в зависимости от особенностей их использования при синтезе сложнооксидных материалов.

Одним из главных требований к используемым солевым формам заключается в отсутствии неорганических остатков термического разложения, которые не входят в состав сложных оксидов. Так применение галогенидных солей (хлориды, фториды) ограничено возможностью внедрения галогенов в оксидный материал, где, в частности, могут возникнуть оксигалогенидные фазы, принципиально изменяющие свойства целевого продукта. Однако, для таких соединений как хлорид или бромид меди возможен процесс пирогидролита с образованием оксидов.

Метод получения сложных оксидов путем пиролиза полимерно-солевых композиций предусматривает различные варианты его использования. В частности, возможна предварительная сушка рабочего раствора на воздухе или с применением вакуума или инфракрасных нагревателей, а затем пиролиз полученной пленки с последующей термообработкой полученного порошка для окончательного удаления органической части и формирования структуры сложного оксида. Таким же образом можно получать покрытия на различных носителях, проводя пиролиз полученной пленки непосредственно на их поверхности. Для получения более тонких и равномерных пленочных покрытий можно использовать методы вытягивания заготовки из раствора, нанесения на вращающуюся подложку и пр. В этих случаях полимерный компонент также играет роль пленкообразователя. Методом предварительной сушки получены каталитические покрытия различного состава на высокопористом ячеистом материале (ВПЯМ), заготовку из ВПЯМ пропитывали рабочим раствором, сушили и подвергали термообработке.

Помимо гомогенных растворов для получения сложнооксидных порошков (керамики) и покрытий могут быть использованы устойчивые гелеобразные системы, обладающие достаточной текучестью для образования пленок. Их применение целесообразно, в частности, для получения ванадатов, молибдатов, вольфраматов лантана, редкоземельных (РЗЭ), щелочноземельных (ЩЗЭ) металлов, т.к. названные d-металлы и РЗЭ, ЩЗЭ при совместном нахождении в растворе дают осадки малорастворимых соединений.

Другой вариант использования полимерно-солевых композиций предусматривает пиролиз в одном цикле с нагреванием рабочего раствора. После удаления основной части растворителя начинается собственно пиролитический процесс. Аналогичным образом реализуется процесс получения пленок и покрытий с нанесением рабочих растворов на разогретый носитель (спрей-пиролиз).

Использование метода пиролиза полимерно-солевых композиций дает целый ряд преимуществ. Достоинства метода связаны с уникальными свойствами гибридных

полимерно-солевых систем, включающих одновременно органическую и неорганическую часть. Характеристики получаемых при смешении указанных компонентов не присущи им по отдельности.

1.5 Методы, основанные на конденсации из газовой фазы

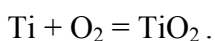
1.5.1 Электровзрыв металлических проволок

Идея метода предельно проста. Металлическая проволока протягивается через центр цилиндрического реактора. Периодически подаётся импульс тока силой десятки-сотни килоампер. Взрыв проволоки приводит к переводу металла в газовое состояние. Последующее резкое охлаждение (спонтанное, температура предельно высока только в центре реактора), приводит к конденсации нанопорошка металла. Таким способом получают, например, порошки nano-алюминия, размером в единицы-десятки нм.

Если электровзрыв проводят в слабоокислительной атмосфере, то получают нанопорошки оксидов, обладающих исключительной активностью и адгезионной способностью. Исключительное преимущество данного метода – полное отсутствие воды на всех стадиях получения нанooksида. Поэтому материалы получаемые данным, пусть и относительно дорогим методом, полностью лишены «водяной памяти», в результате чего снимается ряд нежелательных функциональных эффектов при их последующем применении.

1.5.2 Метод импульсного лазерного испарения

Метод заключается в импульсном лазерном испарении металлов в камере, содержащей необходимое количество газа-реагента, и контролируемой конденсации частиц на подложке. В ходе диффузии атомов металла от мишени до подложки происходит взаимодействие металла с газом и образование требуемого соединения (например, оксида, в случае O_2 , нитрида – в случае N_2 или NH_3 , карбида – в случае CH_4 и т.д.). Например, этим методом получен нанooksид титана по реакции:



Данный метод дает возможность получить наночастицы смешанного состава, такие как смешанные оксиды/нитриды и карбиды/нитриды и смеси оксидов различных металлов. Наряду с газом реагентом камера наполняется инертным газом (He или Ar) при давлении 10^{-2} – 1 Торр, способствующим созданию условий стационарной конвекции между подогреваемой нижней пластиной и охлаждаемой верхней пластиной. В эксперименте в результате одиночного импульса Nd:YAG-лазера (10^{-8} с) испаряется более 10^{14} атомов металла. Образование нового соединения происходит за счет взаимодействия «горячих» атомов металла с молекулами газа, сопровождающегося потерей энергии образовавшихся молекул при столкновении с молекулами инертного газа.

Непрореагировавшие атомы металлов и образовавшиеся молекулы нового соединения попадают в результате конвекции в зону кристаллизации на охлаждаемой верхней пластине. Изменяя состав смеси инертного газа-носителя и газа-реагента в камере и варьируя температурный градиент и мощность лазерного импульса, можно контролировать элементный состав и размеры получаемых наночастиц.

1.5.3 Методы синтеза метакомпозитов

Особым классом изучаемых систем являются композитные и метакомпозитные твердые электролиты. Доминантным отличительным признаком *метаматериалов* является то, что их свойства радикально отличаются от свойств компонентов входящих в их состав. Явление классической композитной ионной проводимости впервые описано в работах Лианга, который модифицировал иодид лития химически инертными добавками оксида алюминия, оксида кальция и фторида кальция. Было обнаружено, что наиболее высокой проводимостью обладают композиты $\{(1-x) \text{LiI}-x \text{Al}_2\text{O}_3\}$. Позднее на основе указанных композитов были разработаны долгоживущие батареи специального назначения, в частности для кардиостимуляторов, со сроком работы более 20 лет. Подобные композиты традиционно относят к типу «MX-A», где MX – соль, А – инертная оксидная добавка. Эффект возникновения *метакомпозитной* электролитической проводимости впервые был обнаружен и описан для композитов $\{(1-x) \text{CaWO}_4-x\text{WO}_3\}$.

Технологические основы и инструментальные приемы получения метакомпозитов не отличаются от описанных в литературе методик синтеза микро- и наноразмерных композитов.

Керамический метод. В первых экспериментах композиты были синтезированы по стандартной керамической технологии путем перемешивания их в агатовой ступке (насухо или в этаноле) и прокаливания, однако такие электролиты, как правило, не обладали достаточно высокой проводимостью.

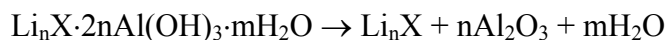
Осаждение ионной соли на поверхность гетерогенной добавки. Гетерогенный компонент помещается в раствор ионной соли; композит получают последующим испарением растворителя. Этот метод применялся для синтеза композитов на основе кристаллогидратов галогенидов лития.

Пропитка пористой мембраны. В данном методе композиты получают пропиткой пористой мембраны, изготовленной из оксида алюминия, расплавом ионной соли. По такой же методике были получены композиты на основе цеолитов. Существует интересная модификация этого метода: ионная соль осаждается из раствора в порах высокопористой мембраны, изготовленной из оксида алюминия. Использование

встречной диффузии реагентов позволяет регулировать микроструктуру ионной соли в порах.

Механохимический синтез композитов. Композиты «соль – оксид» с наиболее высокой ионной проводимостью были получены с использованием механической обработки. В этом случае синтез композитов проводился следующим образом: компоненты перемешивались в агатовой ступке, затем смеси механически обрабатывались в высоконапряженных планетарных мельницах АПФ-3 или АГО-2 с ускорением шаров 60 – 90 g. Перед обработкой шары и внутренний объем мельницы «футеровался» (т.е. покрывался тонким слоем исследуемого композита) путем предварительной механической обработки бросовой смеси того же состава. Такая процедура позволяла избавиться от примесей оксидов железа и других переходных металлов, обычно накапливающихся в процессе механической обработки металлическими шарами. Время механической обработки составляло 3-12 мин. и подбиралось с учетом специфики конкретного образца. Была проведена специальная серия экспериментов по приготовлению композитов AgI – Al₂O₃ с помощью механической обработки смесей в микромельнице Fritsch pulverisette 7 с рабочим объемом и шарами, изготовленными из диоксида циркония. По своим свойствам полученные композиты близки к тем же, приготовленным с помощью мельниц АПФ-3 и АГО-2. После обработки порошки прогревались при температурах, близких к температуре плавления ионной соли. С помощью механической обработки получены следующие композиты AgCl – Al₂O₃, AgI – Al₂O₃, Li₂SO₄ – Al₂O₃, Li₂SO₄ – BaTiO₃, LiNO₃ – Al₂O₃, NaNO₃ – Al₂O₃, KNO₃ – Al₂O₃, RbNO₃ – Al₂O₃ и CsNO₃ – Al₂O₃.

Метод разложения прекурсора. Нанокompозиты состава Li_nX – Al₂O₃ (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻), были получены термическим разложением прекурсоров – двойных солей общей формулы Li_nX·2nAl(OH)₃·mH₂O (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻). Соли Li_nX·2nAl(OH)₃·mH₂O были синтезированы из водных растворов. Композиты образуются при термическом разложении указанных солей при 400°C в течение 2 часов. Дегидратация соли описывается следующим уравнением:



и приводит к образованию двухфазного композита Li_nX – nAl₂O₃, содержащего 50 (для X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), 33.3 (для X = SO₄²⁻) или 25 (для X = PO₄³⁻) мольных процентов оксида алюминия.

СВС-метод. Одним из методов получения микро- и нанокompозитов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), когда продукт реакции образуется в волне горения. Для проведения процесса СВС готовят реакционную смесь с

расчетным соотношением компонентов и инициируют начало реакции. В дальнейшем фронт реакции распространяется самопроизвольно за счет выделяющейся тепловой энергии. Частицы продукта быстро охлаждаются и не успевают рекристаллизоваться, оставаясь в наноразмерном состоянии. Регулируя концентрации реагентов, их распределение и температуру можно контролировать свойства получаемого продукта. Имеется несколько модификаций этого метода, позволяющих получить различные вещества и композиты.

Распространённым вариантом СВС-процесса является *нитрат-органический синтез*. Метод основан на термообработке смесей необходимых металлических компонентов, взятых в легко-восстанавливаемой форме и «горючего», в качестве которого обычно используют такие органические соединения, которые легко окисляются и не вносят загрязнений в получаемый продукт (глицин, лимонная кислота, мочеви́на и др.).

Таким образом, существует огромный ряд методов получения ультрадисперсных материалов, однако далеко не каждый из них пригоден для широкого класса объектов, тем более объектов сложного химического состава и кристаллического строения. Подбор оптимальных условий и методик синтеза для каждого конкретного случая является сложной и актуальной научно-практической задачей.

2 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Проблема поиска подходящих материалов компонентов электрохимической ячейки - электролитов, электродов, токоподводов - к настоящему времени не потеряла своей актуальности. Разделим все материалы по типу проводимости – ионные проводники, смешанные проводники, преимущественно электронные проводники.

Несмотря на существование ряда теорий, объясняющих возникновение высокой ионной проводимости, в настоящее время до сих пор трудно сделать достоверные априорные предсказания величины электропроводности в конкретном материале, даже с известной кристаллической структурой. Однако уже в книге А. Веста сформулированы несколько основных предпосылок проявления веществом высокой ионной проводимости:

1. наличие большого числа подвижных ионов одного сорта (т.е. n в уравнении $\sigma = ne\mu$ должно быть большим);
2. наличие большого числа незанятых позиций, доступных для подвижных ионов; это требование прямо вытекает из первого, т.к. передвижение ионов в кристаллической решетке осуществляется по вакансиям, другими словами, ионы могут быть подвижны,

только если имеются доступные незанятые позиции;

3. малое различие в энергиях незанятых и занятых позиций и малая величина активационного барьера при перескоке иона из одной позиции на соседнюю; наличие большого числа вакансий окажется бесполезным, если движущиеся ионы не смогут попасть в них из-за большой величины энергии активации перескока;

4. наличие открытых каналов для миграции подвижных ионов в структуре (предпочтительно построенной по типу трехмерного каркаса);

5. анионная подрешетка (каркасного типа) должна быть легко поляризуема.

Для анализа условий существования в этих соединениях (как и в оксидах вообще) электролитической ионной проводимости следует проанализировать доминирующие процессы дефектообразования в оксидах. Приведем в качестве примера оксид состава MeO_2 . Расчеты энергий образования дефектов показывают, что в материалах MeO_2 (в отличие от, к примеру, CaF_2 , относящегося к электролитам с собственным, а не примесным разупорядочением) образование антифренкелевских дефектов требует больших затрат энергии (таблица 2.1).

Таблица 2.1 Энергии образования дефектов в ионных кристаллах (эВ).

Кристалл	W (Френкеля)	W (анти-Френкеля)	W (Шоттки)	W (экперим.)
NaCl	2.88	4.60	2.26	2.0-2.4
KBr	3.16	4.17	2.13	2.0-2.5
CaF ₂	6.0	2.6-2.7	7.0-8.6	2.2-3.1
CeO ₂	4.2	20.0	2.0	2.2

Заметной катионной проводимости в этих соединениях не обнаружено, $t_{O^{2-}} \gg t_{Me^{4+}}$, это исключает возможность образования дефектов Френкеля и свидетельствует в пользу дефектов Шоттки:



с условием электронейтральности

$$2[V_{Me}^{4'}] = [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (2.2)$$

Применяя метод Броуэра (рисунок 2.1), нетрудно показать, что в области парциальных давлений кислорода концентрации дефектов пропорциональны парциальному давлению кислорода в следующих степенях:

$$[V_O^{\bullet\bullet}], [V_{Me}^{4'}] \approx P_{O_2}^o ; \quad n \approx O_{O_2}^{-1/4} ; \quad p \approx P_{O_2}^{1/4} \quad (2.3)$$

В интервалах низких P_{O_2} доминирует процесс выхода кислорода из кристаллической решетки в газовую фазу:



с условием электронейтральности

$$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}], \quad (2.5)$$

поэтому

$$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx P_{O_2}^{-1/6} \quad (2.6)$$

При высоких парциальных давлениях кислорода основная роль принадлежит процессу внедрения кислорода из газовой фазы в кристаллическую решетку:



поэтому

$$p = 4[V_{Me}^{4'}] \approx P_{O_2}^{1/5} \quad (2.8)$$

В результате анализа полученных зависимостей концентрации дефектов от парциального давления кислорода получаем узкий интервал P_{O_2} , в котором проводимость носит ионный, или электролитический характер, то есть $\sum t_{ион} \cong 1$. В этих условиях концентрации доминирующих дефектов не зависят от парциального давления неметалла (в данном случае кислорода) в газовой фазе.

Соотношение между концентрациями ионных и электронных дефектов можно увеличить допированием оксида MeO_2 гетеровалентной примесью. Для этого растворим в MeO_2 контролируемое количество Y_2O_3 :



$$[Y'_{Me}] = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (2.10)$$

Это приведет к резкому увеличению концентрации кислородных вакансий (рисунок 2.2). Известно, что концентрация собственных ионных дефектов обычно не превышает 0.01% даже вблизи температуры плавления, в то время как предел растворимости оксидов MO ($M=Ca, Sr, Ba$) и M_2O_3 ($M=Y, PЗЭ, Sc$) может доходить до 50 мол.%. Более того, поскольку концентрация кислородных вакансий намного превышает концентрацию собственных дефектов, то при допировании интервал P_{O_2} доминирования ионной проводимости значительно расширяется.

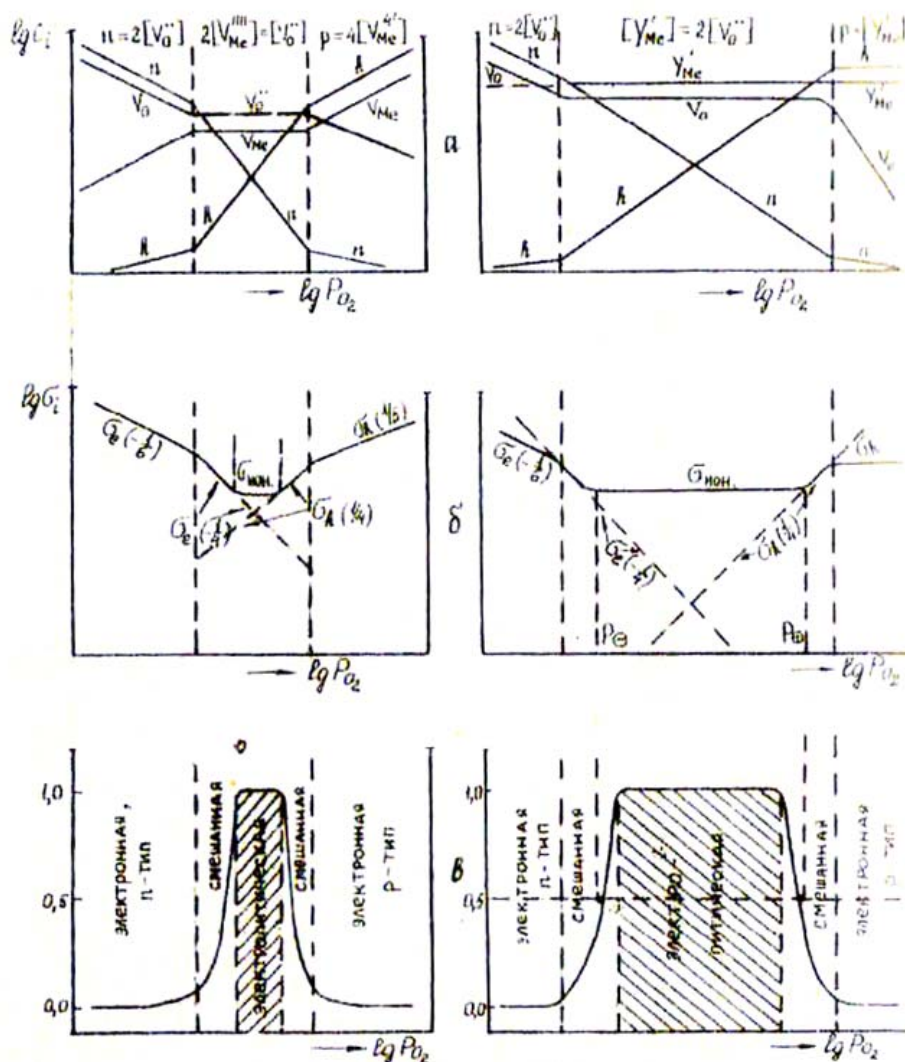


Рисунок 2.1 - Зависимость концентрации дефектов (а), электропроводности (б) и суммы ионных чисел переноса (в) от давления кислорода для оксида MeO_2 с разупорядочением по Шоттки.

Рисунок 2.2 - Зависимость концентрации дефектов (а), электропроводности (б) и суммы ионных чисел переноса (в) от давления кислорода для оксида $MeO_2-Y_2O_3$.

Исходя из уравнений получаем, что электропроводность твердого раствора с ростом концентрации добавок должна увеличиваться вначале линейно, а затем, при образовании парных комплексов (ассоциатов) «примесный ион - вакансия» пропорционально $[M'_{Me}]^{1/2}$. Однако на практике такие электролиты обнаруживают максимум на зависимости $\sigma = f[M']$ в области 5-20% добавки (рисунок 2.3). Причиной появления максимума проводимости является взаимодействие дефектов. В области небольших концентраций растворение M_2O_3 происходит с образованием изолированных вакансий и частично комплексов «ион примеси - вакансия». Вблизи точки, соответствующей максимуму электропроводности, рост концентрации изолированных вакансий прекращается, и дальнейшее растворение может происходить с образованием комплексов типа «два иона примеси - вакансия». Последующий спад электропроводности связан с увеличением энергии активации подвижности вакансий, причиной которого является повышение энергетического барьера, вследствие кулоновского отталкивания дефектов.

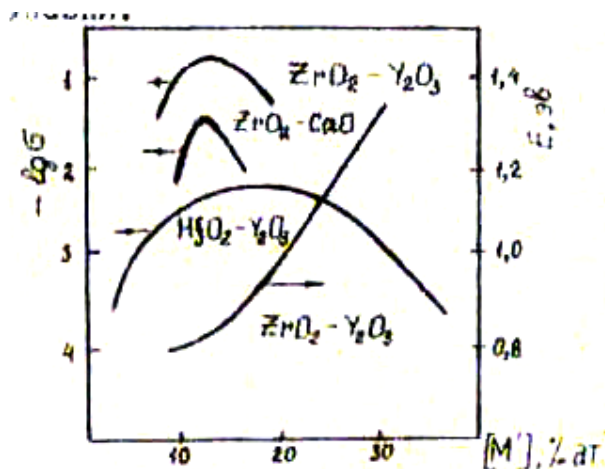


Рисунок 2.3 - Зависимость электропроводности и энергии активации проводимости оксидных электролитов от содержания добавки при 1000°C.

2.1 Твердые электролиты с кислородно-ионной проводимостью

Чаще всего в качестве материала электролита применяется **легированный диоксид циркония**, который работает в области температур выше 900°C.

Сам по себе чистый ZrO_2 не обладает значительной электропроводностью. Твердые электролиты на его основе относятся к материалам с примесным разупорядочением, то есть к ионным соединениям, содержащим гетеровалентные примеси, и их электротранспортные характеристики напрямую зависят от концентрации допирующих ионов. Если в чистых кристаллах дефекты имеют термическую природу и обусловлены собственным разупорядочением, то в примесных соединениях существование точечных дефектов обусловлено необходимостью компенсации избыточного заряда гетеровалентных ионов, то есть – сохранением электронейтральности кристаллов.

Поэтому примесная проводимость, как правило, значительно выше собственной проводимости кристаллов.

В таких фазах концентрация дефектов определяется концентрацией примеси (допанта) и, следовательно, может контролироваться в довольно широких пределах. Это и дает возможность управлять целевыми характеристиками твердых электролитов с примесным разупорядочением. Проводимость материалов этого класса лежит обычно в пределах 10^{-1} - 10^{-3} Ом⁻¹см⁻¹.

Важнейшими представителями материалов класса электролитов с примесным разупорядочением являются кубические твердые растворы оксидов 2- и 3- валентных металлов в кристаллических решетках оксидов MeO₂ (Me=Zr, Th, Hf, Ce). Такие твердые растворы имеют кубическую флюоритоподобную структуру (рисунок 2.4).

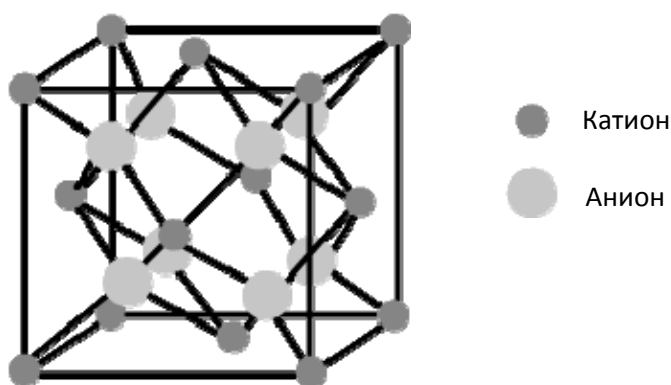


Рисунок 2.4 - Структура флюорита CaF₂.

Итак, высокотемпературная кубическая фаза диоксида циркония, имеющая структуру типа флюорита, становится стабильной при комнатной температуре благодаря образованию твердых растворов с CaO, Y₂O₃ и др. Такой «стабилизированный диоксид циркония» при высоких температурах имеет высокую O²⁻-ионную проводимость, появляющуюся в результате накопления примесных кислородных вакансий, компенсирующих при образовании твердого раствора недостаток положительного заряда катионов, то есть вследствие сохранения электронейтральности кристалла.

Структура флюорита, очевидно, вообще чрезвычайно «удобна» для ионной проводимости, так как фторид-ионные проводники, в частности, PbF₂, также относятся к этому структурному типу. Значения электропроводности некоторых твердых электролитов на основе диоксида циркония приведены в таблице 2.2. Стоит отметить, что стабилизированный иттрием диоксид циркония YSZ (Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}) имеет высокую кислородно-ионную проводимость в области высоких температур; стабилен как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах; и не взаимодействует со всеми

остальными компонентами электрохимических устройств, в частности SOFC. Он также весьма распространен, относительно недорогой и легко формируется. Естественно, что при более низких температурах электропроводность стабилизированного диоксида циркония на несколько порядков меньше проводимости, к примеру, Na^+ - Ag^+ -проводящих твердых электролитов. Практическое значение стабилизированного ZrO_2 определяется не только его высокой кислородно-ионной проводимостью, но еще и тем, что этот материал обладает огнеупорными свойствами и может быть использован при очень высокой температуре ($>1500^\circ\text{C}$). При высокой температуре, подобно ZrO_2 , кислородно-ионной проводимостью обладают легированные диоксиды тория ThO_2 и гафния HfO_2 .

Таблица 2.2 Свойства некоторых твердых электролитов с примесным разупорядочением.

Электролит	Электропроводность $\sigma_{\text{ион}}$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 1000°C	Энергия активации, эВ
$0.90 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Y}_2\text{O}_3$	0.12	0.68
$0.91 \text{ ZrO}_2 + 0.09 \text{ Y}_2\text{O}_3$	0.31	0.43
$0.85 \text{ ZrO}_2 + 0.15 \text{ CaO}$	0.05	1.3

В последнее время в качестве альтернативы YSZ для средне- и низкотемпературной области предлагаются материалы на основе **оксида церия CeO_2** , замещенного гадолинием $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (CGO), твердые растворы на основе галлатов лантана, а также большая группа висмутсодержащих соединений, включающая как непосредственно оксид висмута с добавлением разнообразных заместителей, так и ванадаты, вольфраматы, ниобаты висмута и их твердые растворы. Рабочая температура данных материалов составляет $500\text{--}700^\circ\text{C}$.

Многие исследователи считают, что CGO потенциально является наилучшей перспективой для низкотемпературных SOFC. К сожалению, при повышенных температурах в восстановительной атмосфере, которая присутствует на аноде, церий подвергается частичному восстановлению до Ce^{3+} , что способствует появлению электронной проводимости, значительно понижает эффективность SOFC и приводит к нежелательным структурным изменениям.

Стехиометричный диоксид церия (CeO_2) обладает структурой типа флюорита с параметром элементарной ячейки при комнатной температуре 0.5411 нм . При температурах выше 685°C для этого оксида возможны отклонения от стехиометрии,

которые максимальны при 1023°C ($\text{CeO}_{1.78}$). В результате нарушения стехиометрии происходит изменение параметров решетки.

Интенсивно изучаются материалы на основе диоксида церия с различными допирующими ионами (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+}) и варьируемыми концентрациями, так как они проявляют высокую кислородно-ионную проводимость при средних температурах (500-800°C). По литературным данным наивысшей проводимостью обладают составы, содержащие трехвалентные ионы гадолиния либо самария, благодаря низкой энтальпии ассоциации между допирующим катионом и кислородной вакансией во флюоритной решетке.

Предполагают, что в CeO_2 при увеличении температуры в интервале 200-1000°C происходит частичное восстановление Ce^{4+} в Ce^{3+} , в результате чего нестехиометричный диоксид церия может быть рассмотрен как твердый раствор Ce_2O_3 в CeO_2 . Но, даже при значительном восстановлении диоксида церия, в нем сохраняется структура флюорита, объем элементарной ячейки увеличивается пропорционально концентрации ионов Ce^{3+} в твердом растворе. Причиной расширения элементарной ячейки является разница в размерах ионов: эффективный ионный радиус Ce^{3+} больше, чем Ce^{4+} .

В 1980-е годы CeO_{2-x} был уже известен как электрический проводник. А так как ионное число переноса спеченного CeO_{2-x} в температурном интервале 600-1300°C не превышает 0.002, то был сделан вывод о том, что данный материал является электронным проводником, причем это проводник n-типа. При парциальном давлении кислорода около 1 атм в температурном интервале 600-800°C обнаружена электронная проводимость p-типа. Если доля ионной проводимости в чистом, частично восстановленном диоксиде церия всегда намного ниже электронной, то ситуация полностью противоположна для CeO_2 , допированном оксидами двух- или трехвалентных металлов, благодаря появлению кислородно-ионных вакансий. Таким образом, при этих условиях допированный диоксид церия является превосходным кислородно-ионным проводником.

Много исследований посвящено поиску оптимального содержания допанта, того количества «примеси», при котором сложный оксид будет обладать наилучшими характеристиками. В литературных данных по этому вопросу наблюдаются некоторые противоречия. Например для системы $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ сообщается, что низкая зерно-границная проводимость и высокая объемная проводимость $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ сравнима с $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, хотя Килнер с сотр. обнаружили максимальную общую проводимость для состава, содержащего 26 мол.% Gd_2O_3 .

В литературных данных также имеются указания о твердых растворах общего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$. Данные соединения проявляют каталитические свойства, обладают смешанной проводимостью и рассматриваются в качестве перспективных мембранных материалов, используемых для получения синтез-газа.

Твердые растворы состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ обладают кубической структурой флюорита, причем введение празеодима в структуру диоксида церия может приводить как к увеличению, так и к уменьшению параметра ячейки, что зависит от радиуса и заряда допирующего иона. Однако $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ обладает высоким и нелинейным термическим расширением, что значительно затрудняет практическое использование данных материалов.

Галлат лантана LaGaO_3 в последние десятилетия привлекает к себе пристальное внимание как возможный электролит с более низкой рабочей температурой. Рост проводимости получен замещением как La^{3+} , так и Ga на двухвалентные катионы, в основном стронция и магния. Наилучшим по проводимости считается состав (LSGM) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$. Хотя ионная проводимость LSGM значительно выше, чем у YSZ, она несколько ниже, чем у CGO при 500°C . Однако потенциальный диапазон рабочих температур LSGM больше, чем у CGO. Тем не менее, при многих достоинствах данных электролитов существуют и проблемы, связанные со стабильностью некоторых составов LSGM. Кроме того, достаточно трудно получить чистые фазы электролитов LSGM, так как при синтезе в качестве примесей появляются дополнительные фазы составов $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ и $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, которые обнаруживаются на границе раздела.

Уже испытаны модельные топливные элементы на основе электролита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ с анодом $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ и катодом $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$, которые при 800°C показали удельную мощность 443 мВт/см^2 и напряжение разомкнутой цепи 1.1 В. На основании несоответствия значений КТР $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ ($20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ($13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) сделано заключение, что в дальнейшем необходимо уменьшить КТР $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ для улучшения его катодных характеристик.

Одним из перспективных материалов твердых электролитов, имеющих чисто кислородно-ионную проводимость, в настоящее время считается также **допированный оксид висмута**.

Например, электролиты, в основе которых лежит YSZ, имеют более низкую ионную проводимость по сравнению с электролитами на основе оксида висмута при температурах ниже 800°C . Проводимость $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на один – два порядка больше, чем проводимость YSZ. В области средних температур при использовании YSZ происходит восстановление

материала электролита, что ведет к проблемам в эффективности работы ячейки. Кроме того, по сравнению с оксидом висмута, синтез твердых электролитов на основе ZrO_2 требует более высоких температур. Основная трудность, препятствующая широкому применению оксида висмута в высокотемпературных топливных элементах и газовых сенсорах - это его неустойчивость к действию восстановительных атмосфер при низком парциальном давлении кислорода.

Наибольшей проводимостью материалов из семейства оксидов Bi_2O_3 обладает высокотемпературная фаза $\delta-Bi_2O_3$ со структурой дефектного флюорита, в которой на одну структурную единицу элементарной ячейки приходится 2 статистически разупорядоченные вакансии кислорода. Эта фаза стабильна лишь при температуре 1003-1097 К, однако введение оксида иттрия или других редкоземельных металлов позволяет стабилизировать δ -фазу Bi_2O_3 при комнатной температуре.

Оксид висмута существует в четырех полиморфных модификациях α -, β -, γ - и δ - фазах. Проводимость Bi_2O_3 увеличивается на 3 порядка при структурном переходе $\alpha \rightarrow \delta$ при 1002 К. При охлаждении структурная модификация проходит через стадии образования промежуточных β -, γ -фаз, и температура перехода понижается на 80-90 К. Проводимость α - фазы преимущественно электронная, при переходе в δ - Bi_2O_3 резкое увеличение проводимости происходит за счет увеличения концентрации кислородных вакансий. Причины такого поведения объясняют следующими фактами: (1) в фазе с флюоритоподобной структурой $\frac{1}{4}$ позиций кислорода является вакантной; (2) электронная структура Bi^{3+} характеризуется наличием 6s² неспаренной электронной пары, что приводит к высокой поляризуемости катионной подрешетки, и в свою очередь обеспечивает повышенную подвижность ионов кислорода; (3) у катиона Bi^{3+} имеется способность к образованию высоко разупорядоченного кислородного окружения. Кроме того, еще одним преимуществом для электрохимического применения является тенденция Bi^{3+} обеспечивать диссоциацию молекул кислорода.

Фаза $\delta-Bi_2O_3$ со структурой флюорита устойчива только в узком температурном диапазоне, поэтому достаточно много исследовательских работ выполнено по поиску вариантов стабилизации этой фазы. На настоящий момент наилучшими замещающими катионами для стабилизации флюоритной структуры с максимальной кислородной проводимостью при комнатной температуре считаются лантан и иттрий. Допируя Bi_2O_3 оксидом иттрия Y_2O_3 , формируются твердые растворы общей формулы $Bi_{1-x}Y_xO_{1.5}$ с ромбоэдрической или кубической решеткой. Когда кубическая решетка сформирована, материал имеет наиболее высокие значения проводимости в диапазоне x между 0.2 и 0.3. В последних работах складывается тенденция к усложнению формульного состава материала, с образованием либо новых индивидуальных фаз, либо многокомпонентных

твердых растворов. Получены, например, поликристаллические образцы сложного состава $\text{Bi}_{3.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7.75-x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$) по стандартной керамической технологии при 740°C в течение 24 часов. В работе были оценены ионные числа переноса полученных образцов, измеренные, используя метод ЭДС. Результаты показывают, что богатые ниобием составы имеют существенную долю электронной составляющей в общую проводимость в области низких температур, но при температурах выше 600°C электронный вклад является незначительным. Электронная проводимость, как полагают авторы, связана с присутствием малых концентраций Nb^{4+} , расположенных в цепях многогранников ниобата висмута и с электроном, прыгающим по цепочкам. Разрушения цепей можно достичь с помощью добавления атомов иттрия, что приводит к значительному уменьшению электронной проводимости, приводящей к почти чистым ионным проводникам.

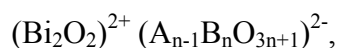
При исследовании образцов состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) обнаружено, что во всем концентрационном диапазоне происходит формирование непрерывного ряда твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$). Основная флюоритная структура сохраняется во всем концентрационном диапазоне. Все образцы показывают полностью обратимое поведение общей электропроводности в циклах нагрева и охлаждения. Для всех составов линейная низкотемпературная область наблюдается в диапазоне $400\text{--}500^\circ\text{C}$. При высоких температурах не наблюдается Аррениусовская зависимость проводимости. Появление высокотемпературной линейной области, вероятно, соответствует изменению механизма проводимости, который может быть связан с соответствующим фазовым переходом. Наилучшим значением проводимости обладают составы с максимальным содержанием иттрия (1.0, 0.8).

Флюоритоподобные твердые растворы, соответствующие общей формуле $\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{1.5+x}$, которые также записываются как Y_3NbO_7 (когда $x=0.25$), в том числе допированные висмутом, имеют высокую ионную проводимость из-за наличия вакансий кислорода.

Образцы ниобатов висмута можно допировать вольфрамом или молибденом, например, $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_{15.5+x}$. Псевдокубическая структура состава $\text{Bi}_7\text{Nb}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_{15.7}$, по рентгенофазовым данным имеет сверхрешетку, такую же, как и для матричного состава $\text{Bi}_7\text{Nb}_2\text{O}_{15.5}$. На температурной зависимости проводимости и зависимости параметра ячейки от температуры в диапазоне $600\text{--}650^\circ\text{C}$ замечен перегиб. Предполагается, что он связан с перераспределением ионов в данной системе.

Интерес представляют также висмутсодержащие перовскитоподобные соединения (ВСПС). Их формирование возможно как в двойных системах оксид висмута –

оксид соответствующего металла, так и в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - (\text{Me}_x\text{O}_y)\text{I} - (\text{Me}_x\text{O}_y)\text{II}$. Состав соединений семейства ВСПС, выделенного впервые в отдельный класс Ауривилиусом, отвечает общей формуле:



где A – Ca, Sr, Ba, Pb, Bi и другие катионы соответствующих размеров;

B – Ti, Ta, Nb, W, Mo и другие ионы, способные образовывать кислородные октаэдры;

$n = 1, 2, 3 \dots$ – число перовскитоподобных слоев между висмуткислородными слоями.

Установлено, что структура этих соединений построена из перовскитоподобных слоев анионов $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, чередующихся с флюоритоподобными слоями катионов $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (рисунок 2.5).

Толщина перовскитоподобных слоев определяется величиной n , которая равна числу кислородных октаэдров BO_6 . Катионы размещаются внутри перовскитоподобных слоев в пространстве между октаэдрами BO_6 . Соседние перовскитоподобные слои сдвинуты друг относительно друга на величину $a\sqrt{2}$ в направлении $[110]$. Это приводит к тому, что в направлении $[001]$ отрезки цепочек из n октаэдров, соединенных вершинами, чередуются с отрезками цепочек из кубооктаэдров BO_{12} и AO_{12} , соединенных друг с другом своими гранями.

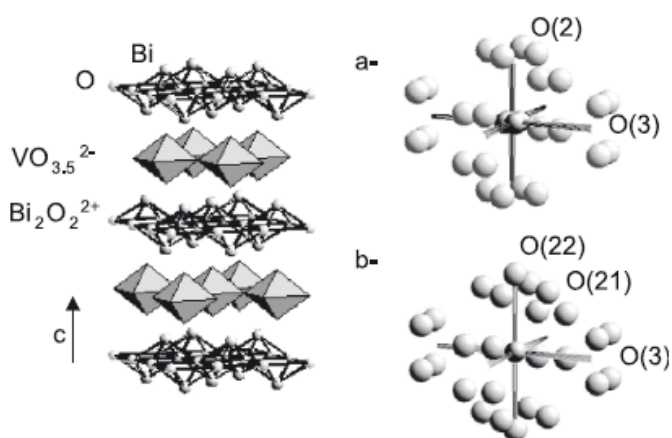


Рисунок 2.5. - Кристаллическая структура $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

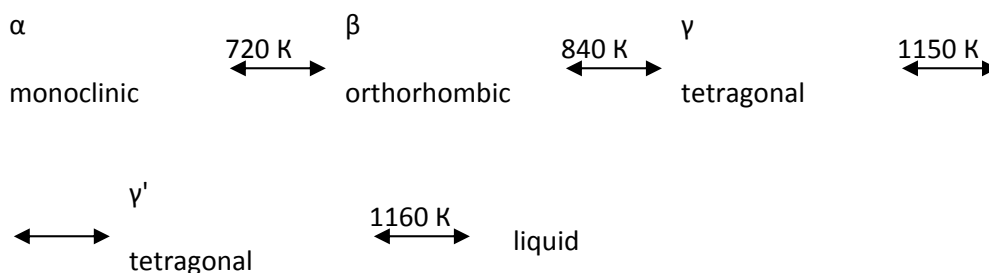
Для наиболее простого случая (когда $n=1$) чередование слоев происходит в соотношении 1:1. В других случаях образуются более сложные структуры, в которых между висмутовыми слоями имеется несколько (более одного) перовскитоподобных

слоев. Примерами таких соединений являются $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($n=2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ ($n=3$). Для слоистых соединений характерна способность к образованию периодических структур в результате когерентного прорастания двух химически различных, но структурно подобных соединений, обладающих идентичными кристаллографическими плоскостями. В результате появляется возможность образования «смешанно-слоистых» фаз, в структуре которых могут чередоваться перовскитоподобные слои различной толщины (например, n и $n+1$). В качестве примера можно привести $\text{Bi}_5\text{TiNbO}_{15}$ ($n = 1, 2$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($n = 2, 3$), $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($n = 3, 4$).

Ванадат висмута состава $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ можно считать членом ряда фаз Ауривиллиуса (АФ) – $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ при $n=1$. В кристаллической структуре первого члена этого ряда $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ содержится октаэдрический слой анионов $[\text{WO}_4]^{2-}$. Похожесть кристаллических структур $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$) и $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ позволяет записать ванадат висмута как $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}[\text{VO}_{3.5}\square_{0.5}]^{2-}$, где \square – вакансии кислорода. Слои $(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$ разбиты в ряды из тетраэдров и кислород-дефицитных октаэдров. Кислородные вакансии, которые вовлечены в ионную проводимость, расположены в центральной части вокруг атомов ванадия в октаэдрах.

Таким образом, ванадат висмута содержит слои катионов $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, чередующиеся с перовскитоподобными слоями анионов $(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$, имеющими «естественные» вакансии анионной подрешетки (\square), что обеспечивает возможность миграции кислорода в данной структуре. Для этого соединения характерна высокая кислородно-ионная проводимость (при 773 К порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) и богатый полиморфизм.

Последовательность обратимых фазовых переходов для $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ может быть представлена как:



При образовании твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ области существования структурных модификаций несколько варьируются в зависимости от концентрации и природы допанта. Семейство таких твердых растворов получило общее название BIMEVOX, а интерес к нему вызван наличием у его представителей высокой ионной проводимости.

Такие характеристики позволяют предполагать довольно широкие перспективы для практического применения материалов на основе указанных соединений в качестве компонентов различных электрохимических устройств, например как чувствительный элемент кислородных сенсоров, активный материал кислородных насосов, твердый электролит топливных элементов и т.д. Кроме того, материал на основе замещенных ванадатов висмута обладает рядом преимуществ. В частности, это высокие значения проводимости при умеренных температурах ниже 1073 К (в отличие от оксида циркония, стабилизированного иттрием и галлата лантана, допированного стронцием и магнием); дешевизна производства (по сравнению с допированным оксидом церия). Для примера, на рисунке 2.6 приведены температурные зависимости проводимости ряда материалов, предлагаемых в качестве электролитов.

Однако, несмотря на значительный интерес исследователей к проблеме получения материалов, обладающих одновременно высокой кислородной проводимостью и хорошей стабильностью, до сих пор не найдены висмутсодержащие оксидные материалы, в полной мере удовлетворяющие этим условиям.

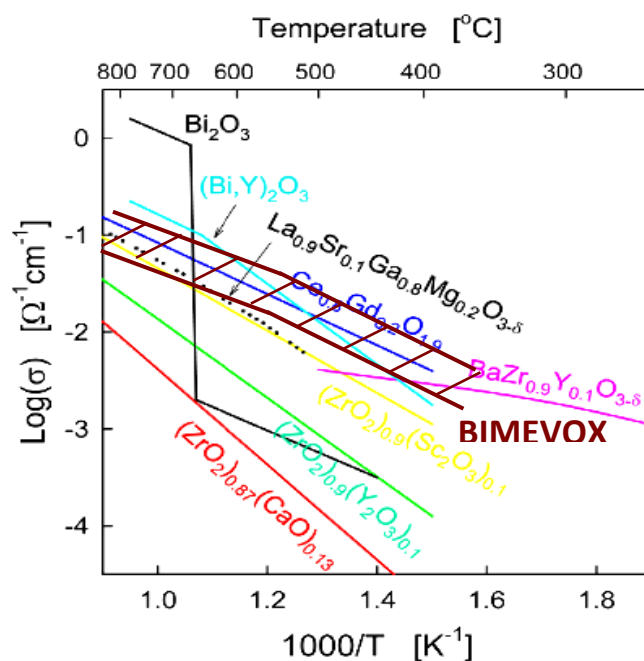


Рисунок 2.6 - Электропроводность некоторых материалов, предлагаемых в качестве твердых электролитов.

2.2 Протонные электролиты

Большинство высокотемпературных проводников относится к структурному классу перовскита и его производных. Известно, что одним из условий, способствующих реализации протонного переноса, является наличие вакансий кислорода. При этом

концентрация возникающих протонных носителей напрямую зависит от их количества в структуре сложного оксида. Образование вакансий кислорода может происходить либо за счет акцепторного допирования, либо обусловлено структурными особенностями (структурно – разупорядоченные фазы). На сегодняшний момент наиболее широко исследованы акцепторно-допированные цераты и цирконаты щелочноземельных металлов. Комплексное исследование фаз с природной некомплектностью кислородной подрешетки в качестве высокотемпературных протонных проводников началось относительно недавно. В конце 90-х годов появились работы, демонстрирующие возможность реализации высоких значений протонной проводимости для этого класса материалов. Ниже будут представлены различные типы высокотемпературных протонных проводников на основе классификации по способу задания кислородного дефицита.

Высокотемпературные протонные проводники на основе акцепторно-допированных перовскитоподобных сложных оксидов

Общая формула такого рода соединений может быть представлена как $AB_{1-x}D_xO_{3-\delta}$, где А – щелочноземельный элемент (чаще Ва, Sr или Са); В – элемент в степени окисления +4 (Ti, Zr, Th, Ce, Hf); D – допант в меньшей степени окисления, чаще всего +2 или +3 (как правило, редкоземельный элемент). Введение акцепторной примеси в позиции атома В компенсируется появлением вакансий кислорода $[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[D'_B]$ (система обозначений Крегера-Винка). В условиях сухой атмосферы соединения типа $AB_{1-x}D_xO_{3-\delta}$ обычно проявляют смешанную кислородно-дырочную проводимость. При обработке в атмосфере, содержащей водород или пары воды, в структуре данных фаз формируются протонные (водородные) дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости. Поскольку реакция взаимодействия перовскитоподобных сложных оксидов с парами воды носит экзотермический характер (энтальпия реакция находится в интервале -50 до -250 кДж/моль), то при температурах выше 500-900°C будет происходить переход от доминирующего протонного переноса к кислородно-ионному.

В рамках квазихимического подхода процесс образования протонных дефектов при контакте сложного оксида с парами воды может быть описан следующим уравнением [5]:



Но, поскольку протон в структуре оксида существует не как свободная частица, а вероятнее всего локализован на ионе кислорода, то его представляют как частицу OH^- , занимающую анионный узел – OH_O^{\bullet} , и уравнение (2.11) записывают в виде:



На рисунке 2.7 приведены температурные зависимости протонной проводимости допированных сложных оксидов. Как видно, наблюдаются значительные вариации в экспериментальных данных даже в рамках одного класса. Отмечается, что увеличение радиуса допанта в определенном интервале температур (ниже 900°C) может приводить к росту кислородно-ионной, но к падению протонной проводимости, а при высоких температурах размер иона допанта не влияет на величину проводимости. В целом, более высокопроводящими являются сложные оксиды, содержащие допант небольшого радиуса (редкоземельный элемент иттриевой группы): Y, Yb, Er, Ho (радиус $D^{+3} \sim 0.9 \text{ \AA}$).

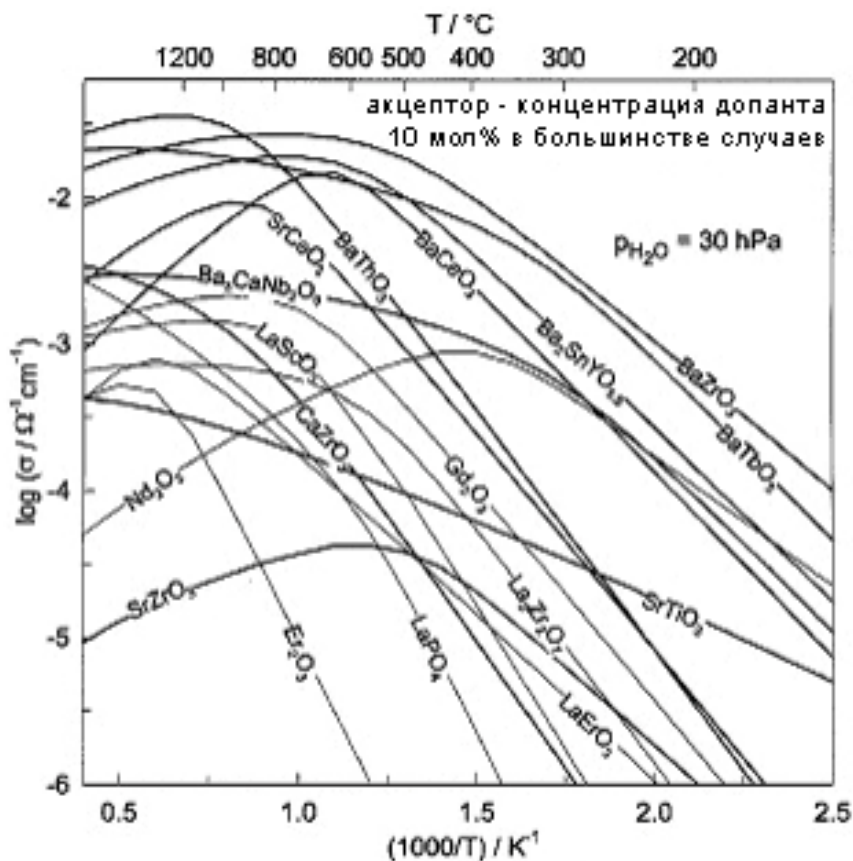


Рисунок 2.7 - Протонная проводимость оксидов со структурой перовскита и флюорита

На рисунке 2.8 в качестве примера приводятся данные по ионной электропроводности в восстановительной атмосфере для церата бария $\text{BaCe}_{0.85}\text{D}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, допированного различными элементами. Более поздние исследования электрических свойств BaCeO_3 , допированного трехвалентными элементами (Y, Tm, Yb, Lu, In, Sc и другие) показало, что чем меньше радиус допанта, тем больше проводимость при одинаковом уровне допирования.

Количество введенного допанта определяет уровень кислородного дефицита, а, следовательно, согласно уравнению (2.12), влияет на концентрацию формирующихся в структуре оксида протонных носителей. Действительно, исследования показали, что

количество воды, растворяющееся в оксидах типа $AB_{1-x}D_xO_{3-\delta}$, пропорционально концентрации допирующей добавки и не превышает в среднем 5-15 мол%. На рисунке 2.9 приводятся термогравиметрические зависимости, полученные для цирконата бария $BaZrO_3$, содержащего различные концентрации акцепторного допанта - иттрия (данные представлены в пересчете на количество образовавшихся дефектов типа OH_o^\bullet).

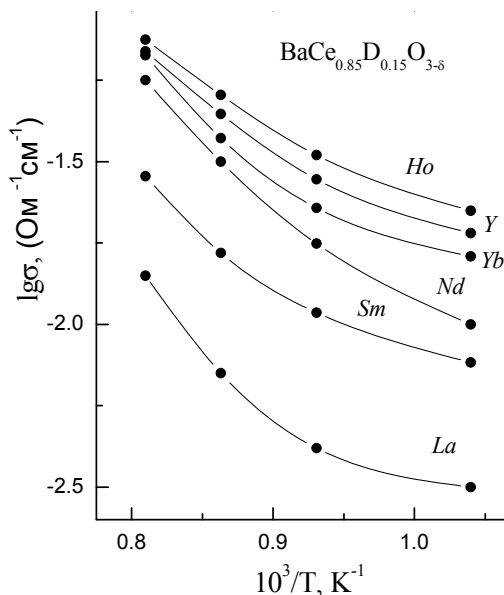


Рисунок 2.8 - Температурная зависимость ионной проводимости $BaCe_{0.85}D_{0.15}O_{3-\delta}$ в восстановительной атмосфере

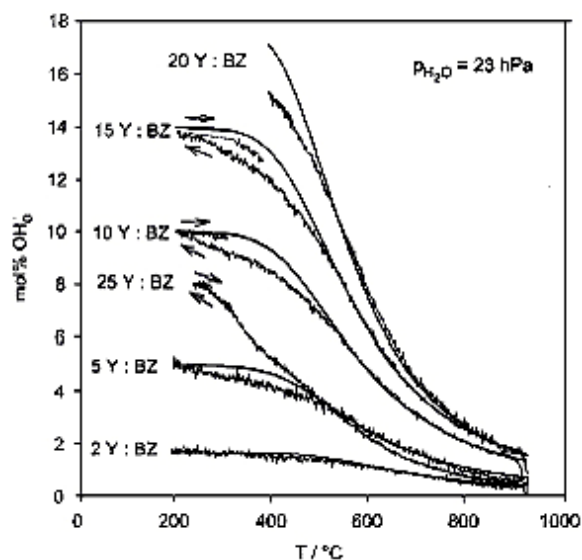


Рисунок 2.9 - Термогравиметрические кривые для состава $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, содержащего различные количества допанта

Влияние концентрации допанта на электропроводность сложных оксидов, как правило, носит нелинейный характер: при допировании значения электропроводности, как кислородно-ионной, так и протонной, сначала быстро растут с увеличением x , достигают определенного максимального значения, после чего плавно снижаются. Оптимальное значение x (значение, при котором достигается максимум проводимости) определяется химической природой сложного оксида и допанта.

На электропроводность фаз $AB_{1-x}D_xO_{3-\delta}$ влияет также природа катионов, стоящих в А- и В-позициях. На рисунке 2.10 в сравнении приведены данные по общей электропроводности для ряда сложных оксидов, относящихся к описываемому классу соединений.

Чем больше размер атома в А-подрешетке, тем больше свободный объем миграции, что приводит к увеличению подвижности протонных носителей. Так, Ва-содержащие

электролиты, по сравнению со Sr-содержащими, имеют более высокие значения кислородной проводимости.

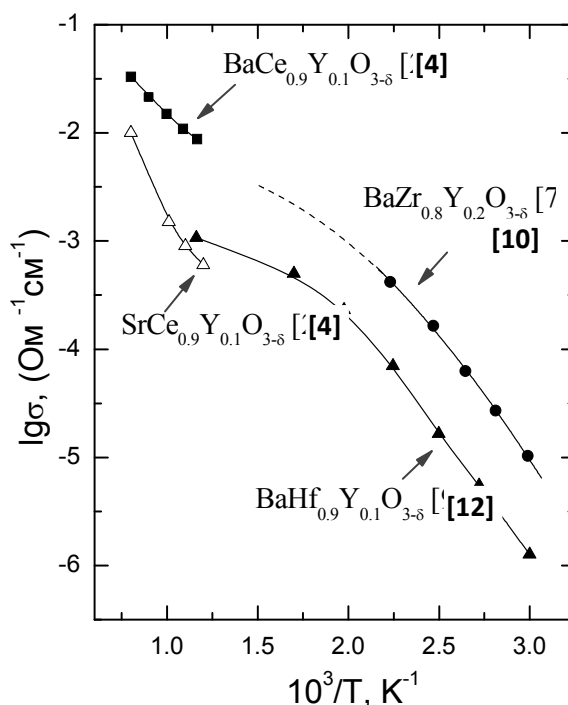


Рисунок 2.10 - Зависимость общей проводимости фаз $AB_{1-x}D_xO_{3-\delta}$ от температуры в атмосфере влажного воздуха

Если сравнивать величину проводимости для соединений, содержащих различные В-катионы, то наиболее высокопроводящими являются цераты, именно они подробно и всесторонне изучены. Однако их основная химическая природа делает их неустойчивыми в атмосфере с высоким содержанием паров H_2O , CO_2 , H_2S , SO_2 и SO_3 .

Цирконаты обладают большей химической стойкостью (более устойчивы по отношению к CO_2 и вплоть до низких температур ($150\text{ }^{\circ}C$) стабильны в условиях высоких значений $p(H_2O)$) в сравнении с соответствующими цератами, хотя их проводимость на порядок ниже. Установлено, что при определенных условиях синтеза и предварительной обработки могут быть получены допированные образцы цирконатов бария с достаточно высокой ионной (в т.ч., протонной) проводимостью, которая сопоставима с проводимостью соответствующих цератов.

Для улучшения химической стойкости цератов авторы проводится смешивание соответствующих цератов и цирконатов.

Для увеличения механической стойкости Y – легированного $BaZrO_3$ к последнему добавляли небольшое количество $BaCeO_3$. Допирование Zn, или Sc приводит к еще большему увеличению химической стабильности и электропроводности в сравнении с

недопированным образцом церата бария. Кроме того, допирование Zn приводит к уменьшению температуры спекания керамики на 200°C.

В литературе подробно описаны механизмы переноса и определены миграционные формы протон-содержащих частиц в оксидах $AB_{1-x}D_xO_{3-\delta}$. В частности, установлено, что перенос протонов в данных фазах осуществляется преимущественно посредством перескокового термически активированного процесса с разрывом связи O–H (механизма Гротгуса). Рассматриваются две стадии перескокового механизма: а) дефект OH^\bullet обычно направлен на один из соседних атомов кислорода, поэтому при миграции требуется переориентация протона; б) затем следует непосредственно активационный перескок протона от одного атома кислорода к другому. Стадия переориентации происходит легче и быстрее, чем стадия перескока. Как правило, величина энергии активации процесса переноса посредством механизма Гротгуса составляет ~0.5 эВ.

Перовскитоподобные сложные оксиды со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке

В таких фазах вакансии кислорода задаются особенностями структуры, а не введением допирующей примеси. Широкий круг структурно-разупорядоченных фаз относится к классу перовскита. Высокотемпературных протонных проводников среди данного класса соединений к настоящему времени известно немного, но исследования этих объектов интенсивно развиваются. На базе классического перовскита ABO_3 возможно формирование структур, где отсутствует часть позиций атомов кислорода, что приводит к появлению В-катионов с пониженным координационным числом (к.ч.<6). В частности, может реализовываться тетраэдрическая координация (к.ч.=4) или пирамидальная (к.ч.=5). Упорядоченное расположение октаэдрически- и тетраэдрически-координированных В-катионов обуславливает образование сверхструктуры. Так, известен ряд соединений, общую формулу которых можно представить как $A_nB_nO_{3n-m}$, где (n-m) – это число слоев кислородных октаэдров $[BO_6]$ (о-слои), которые в структуре чередуются с m слоев кислородных тетраэдров $[BO_4]$ (t-слои).

Примеры структур:

$A_2B_2O_5$ (n = 2); характерно последовательное чередование октаэдрических и тетраэдрических слоев "-o-t-o-t-"; из расчета на одну перовскитную единицу формула может быть представлена как « $ABO_{2.5}$ »;

$A_3B_3O_8$ (n = 3) "-o-o-t-o-o-t-"; $ABO_{2.67}$;

$A_4B_4O_{11}$ (n = 4) "-o-o-o-t-o-o-o-t-"; $ABO_{2.75}$;

ABO_3 ($n = ?$) "-o-o-o-o-" – в пределах данного ряда можно рассматривать структуру одинарного перовскита.

Особый интерес представляют фазы со значительной степенью разупорядочения по кислородной подрешетке, поскольку разумно предполагать, что в этих оксидах принципиально могут реализовываться более высокие значения кислородной и протонной проводимости. В описанном ряду соединений наибольшее количество вакансий кислорода содержат составы $A_2B_2O_5$, характеризующиеся структурой браунмиллерита (название по аналогии с минералом Ca_2FeAlO_5).

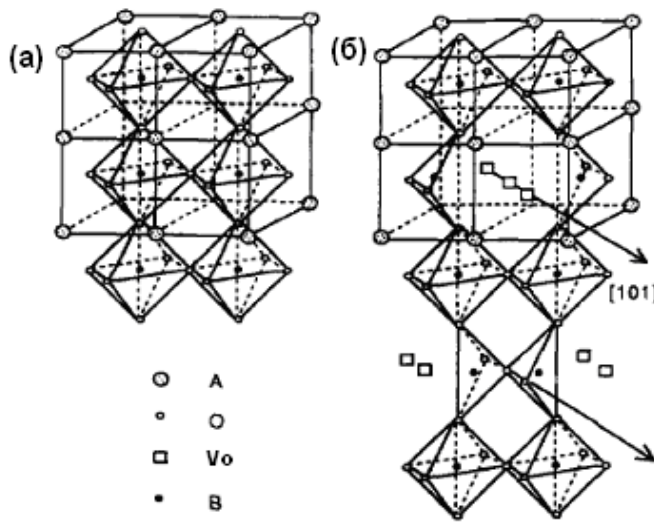


Рисунок 2.11 - Структуры перовскита (а) и браунмиллерита (б)

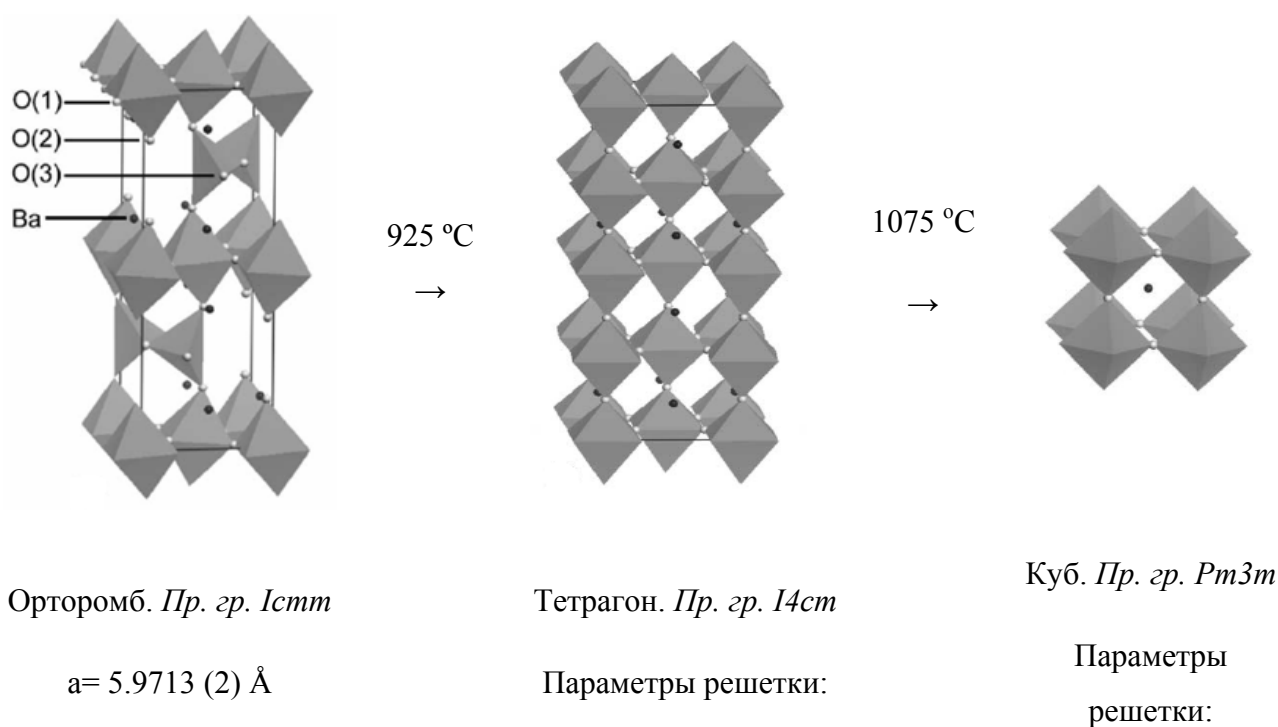
Фрагмент структуры браунмиллерита приведен в сравнении со структурой перовскита (рисунок 2.11 (а, б)). Как видно, определенная последовательность чередования слоев кислородных октаэдров и тетраэдров вдоль одной из пространственных осей "-o-t-o-t-" обуславливает строго упорядоченное расположение вакансий кислорода вдоль кристаллографического направления [101]. Такая структура характеризуется орторомбической симметрией.

Важно отметить, что для соединений типа браунмиллерита, как правило, характерно наличие фазового перехода "порядок-беспорядок", индуцируемого температурой. В области высоких температур, когда энергия тепловых колебаний атомов в кристалле велика, возможна перестройка структуры, сопровождающаяся разупорядочением вакансий кислорода и переходом браунмиллерита в структуру дефектного перовскита со статистическим распределением дефектов. При понижении температуры происходит обратный переход, сопровождающийся упорядочением вакансий. Это является типичной ситуацией для фаз с высокой концентрацией дефектов.

Из сложных оксидов, характеризующихся структурой браунмиллерита $A_2B_2O_5$, наиболее изучена с точки зрения протонной проводимости фаза состава $Ba_2In_2O_5$.

Было установлено, что в интервале температур 700 – 1100°C соединение проявляет смешанную электронно-ионную проводимость: ионная составляющая определяется переносом ионов кислорода, электронная составляющая в области высоких активностей кислорода в газовой фазе – носителями p -типа. При температуре 925°C наблюдается фазовый переход "порядок-беспорядок", сопровождающийся перестройкой структуры браунмиллерита (вакансии кислорода упорядочены) в структуру дефектного перовскита (статистически распределенные вакансии кислорода). При дальнейшем повышении температуры (до 1040°C) происходит переход в кубическую модификацию (рисунок 2.12). Разупорядочение дефектов приводит к резкому увеличению кислородно-ионной проводимости. Величина O^{2-} -проводимости индута бария при этих температурах сравнима с проводимостью допированного диоксида циркония (рисунок 2.13).

В более поздних работах приводятся данные о процессе внедрения воды в структуру $Ba_2In_2O_5$ и реализации протонного переноса. Показано, что в интервале температур 250-550°C в структуру соединения внедряется ~1 моль воды в расчете на формульную единицу состава, что соответствует полному заполнению имеющихся вакансий кислорода. Влияние влажности на электропроводность образца начинает сказываться при температурах ниже 550°C (рисунок 2.13). При температуре 400°C протонный перенос составляет порядка 50 % (рисунок 2.14).



$$b = 16.7984(6) \text{ \AA}$$

$$a = 6.0468(3) \text{ \AA}$$

$$a = 4.2770(1) \text{ \AA}$$

$$c = 6.0878(2) \text{ \AA}$$

$$c = 17.1116(2) \text{ \AA}$$

Рисунок 2.12 - Кристаллические структуры $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

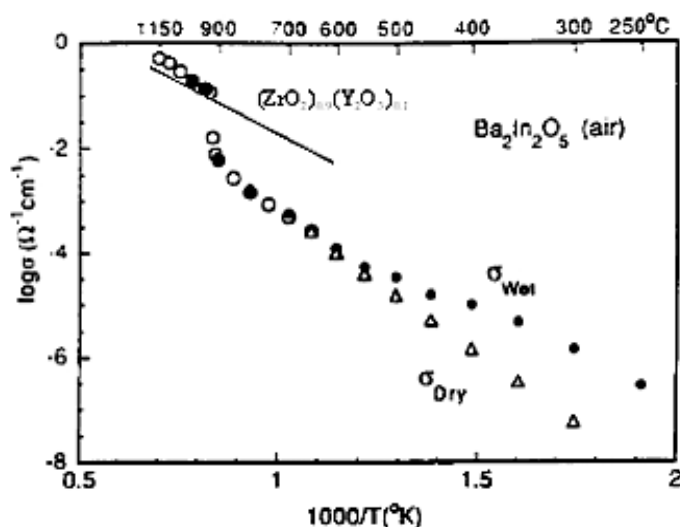


Рисунок 2.13 -. Температурная зависимость общей электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в атмосферах сухого и влажного воздуха

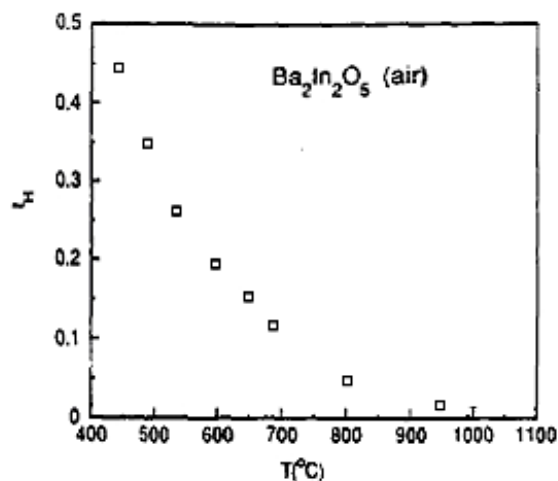


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость протонных чисел переноса $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (метод ЭДС)

Кроме того, обнаружено, что внедрение существенных количеств воды в структуру оксида сопровождается химическим взаимодействием и образованием нового гидроксо-соединения $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \equiv \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. С использованием метода рентгеновской дифракции было показано, что в сухой атмосфере во всем интервале температур и во влажной атмосфере до 300°C структура $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ является орторомбической, соответствующей структуре браунмиллерита, характеризуется симметрией $Ima2$ с параметрами решетки: $a=16.719(1) \text{ \AA}$, $b=6.083(3) \text{ \AA}$, $c=5.956(3) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Во влажной атмосфере при дальнейшем внедрении воды ниже 300°C структура $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ переходит в тетрагональную (пространственная группа $P4/mmm$, параметры ячейки: $b=a=4.182(7) \text{ \AA}$, $c=8.961(7) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), которая приписывается фазе состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \equiv \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, характеризующейся доминирующим протонным переносом.

При высоких температурах после перехода структуры браунмиллерита в структуру дефектного перовскита величина кислородно-ионной проводимости $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ существенно

возрастает. Высокие значения кислородной проводимости могут способствовать увеличению формирующейся протонной проводимости, поэтому большой интерес вызывает возможность стабилизации разупорядоченной структуры до более низких температур, при которых происходит образование протонных носителей. Одним из способов стабилизации разупорядоченной модификации является создание многоподрешеточных структур путем введения в В-подрешетку разноразмерных ионов, что может быть выражено общей формулой $A_2B'B''O_5$.

Например, исследован ряд составов с общей формулой $Ba_2GdIn_{1-x}Ga_xO_5$ (где $x=0, 0.2, 0.4$). Для образцов с $x=0.2$ и 0.4 значение электропроводности составило $\sigma=5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 600°C , а энергии активации составили 0.35 и 0.45 эВ, соответственно. Повышение проводимости в сравнение с $Ba_2In_2O_5$, вероятнее всего, связано с увеличением свободного объема элементарной ячейки. Испытание керамики на основе данных фаз в составе ТОТЭ показало ее стабильность при 600°C ; деградация не наблюдалась в течение нескольких суток.

Исследован состав Sr_2ScAlO_5 , для которого наблюдается стабилизация разупорядоченной структуры (кубическая модификация). Однако значение кислородно-ионной проводимости не велико и составило $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1000°C .

Поскольку эффекты упорядочения возникают при достаточно высоких концентрациях дефектов, то другим способом сохранения разупорядоченной структуры является уменьшение количества кислородных вакансий. Ученые обратились к исследованию фаз, близких по составу к $Ba_2In_2O_5$, но содержащих в В-подрешетке разнозарядные катионы. Введение в В-позиции ионов с зарядами +4 приводит к составу с меньшим количеством вакансий кислорода $A_2B'B''O_{5.5}$. Так, в частности, известны работы по изучению сложных оксидов $Ba_2InSnO_{5.5}$, $Ba_2InTiO_{5.5}$, $Ba_2YSnO_{5.5}$. Показано, что данные соединения во всем изучаемом интервале температур характеризуются кубической структурой простого или двойного перовскита, а, следовательно, статистическим расположением вакансий кислорода. Отметим, что фазы $Ba_2InSnO_{5.5}$ и $Ba_2InTiO_{5.5}$ в литературе принято описывать как производные от состава $Ba_2In_2O_5$, хотя формально с равной вероятностью их можно рассматривать как сложные оксиды $AB^{+4}O_3$, допированные 50% In^{+3} .

Было показано, что при температурах $300-600^\circ\text{C}$ данные соединения внедряют воду и проявляют высокую протонную проводимость. Теоретический предел гидратации составляет 0.5 моль воды на формульную единицу состава, что значительно меньше, чем для оксида $Ba_2In_2O_5$. Однако, величина проводимости во влажной атмосфере значимо выше, чем проводимость $Ba_2In_2O_5$. Для фаз $Ba_2InSnO_{5.5}$, $Ba_2YSnO_{5.5}$ значения

проводимости выше на три порядка. Сведений о возможном химическом взаимодействии фаз $A_2B'B''O_{5.5}$ с парами воды в литературе не приводится. Следует отметить, что фазы со структурой браунмиллерита весьма перспективны с точки зрения реализации протонного переноса.

Таким образом, если проводить сравнение протонных проводников на основе акцепторно-допированных и структурно-разупорядоченных перовскитоподобных сложных оксидов, то можно отметить следующее. Структурные особенности фаз типа браунмиллерита позволяют диссоциативно внедрять бóльшие количества воды при более низких температурах. Соответственно, интервал доминирования протонной проводимости структурно - разупорядоченных сложных оксидов сдвигается в более низкотемпературную область. Такие структуры можно отнести к среднетемпературным протонным проводникам, которые с точки зрения практического применения имеют ряд преимуществ.

2.3 Сложнооксидные материалы для электродов и токоподводов.

Перовскитоподобные оксиды со смешанной или электронной проводимостью

Соединения с перовскитной структурой могут обладать нестехиометрией с дефицитом катионов в подрешетках А (A_xBO_3) и В (AB_xO_3), а также дефицитом или избытком кислорода ($ABO_{3\pm\delta}$). Кислород-дефицитные перовскиты ABO_{3-x} являются более распространенными нестехиометрическими соединениями, чем перовскиты с недостатком катионов.

Среди широкого класса твердофазных оксидных материалов традиционно большое внимание уделяется кобальтитам РЗЭ. Связано это, в первую очередь, с уникальным сочетанием их свойств: высокой ионной и электронной проводимостью, возможностью легко изменять свойства материалов под существующие потребности путём целенаправленного допирования различными примесями. Благодаря этому замещённые кобальтиты лантана считаются перспективными материалами для изготовления электродов топливных элементов, мембран для парциального окисления метана и очистки кислорода.

Кобальтит лантана проявляет значительную кислородно-ионную проводимость с преобладающей электронной составляющей, перенос носителей заряда осуществляется через Co-O-Co связи. Изучение кислородной нестехиометрии частично замещенных кобальтитов $La_{1-x}Me_xCoO_{3-\delta}$ где Me – щелочноземельный металл, неоднократно предпринималось рядом авторов, и некоторые общие представления о формировании дефектной структуры в них известны. Замещение лантана на щелочноземельный металл $La_{1-x}Me_xCoO_{3-\delta}$, где Me = Ca, Sr, Ba, приводит к значительному увеличению

нестехиометрии по кислороду δ , которая увеличивается с увеличением содержания заместителя. Наибольшее количество данных о кислородной нестехиометрии $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ получено для стронций-замещенных кобальтитов.

Известно, кроме того, что $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ проявляет великолепную каталитическую активность в реакциях окисления топлива. Еще одним материалом с высоким значением электронной проводимости является манганит лантана и его производные. Например, при высоких температурах 800-1000°C, допированный стронцием манганит лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ зарекомендовал себя хорошо. Однако, при средних температурах по сравнению с допированным кобальтитом лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, он имеет низкую электропроводность и значительно уступает ему по величине самодиффузии кислорода. Во-вторых, катодная электрохимическая реакция почти ограничена трехфазной границей раздела электролит/катод/газ из-за чисто электронной проводимости, что ведет к существенному катодному перенапряжению. С понижением температуры это перенапряжение увеличивается.

К сожалению $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ реагируют с YSZ с образованием плохо проводящих фаз, так их как $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ или SrZrO_3 , что приводит к существенным токовым потерям. К настоящему времени общепризнано, что наилучшим катодом для высокотемпературного использования с YSZ является манганит $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, дающий стабильный электрический контакт с материалом электролита. С тем, чтобы исключить возможность образования блокирующих фаз $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ или SrZrO_3 при больших временах эксплуатации, материал катода готовят с небольшим избытком марганца по отношению к лантану, так как 10% избыток Mn в $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$ полностью подавляет его реакцию с YSZ образованием $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Несмотря на то, что добавление стронция в манганит лантана существенно сужает область дефицита лантана, небольшой избыток марганца в допированном стронцием манганите лантана действует в аналогичной манере. Даже выпадение небольших количеств оксида марганца Mn_3O_4 не рассматривается как критическое явление, так как это не приводит к заметным токовым потерям и понижению электрохимической активности катода. На сегодняшний день только одна проблема угрожает долговременной стабильности $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ как катода. Это диффузия катионов под действием градиента химического потенциала кислорода, которая теоретически может привести к так называемому кинетическому разложению оксида. Такому разложению оксида должны предшествовать заметные морфологические изменения материала катода.

Высокая общая электропроводность ($\sigma > 100$ См/см) и значительная ионная (ок. 0.01 См/см) позволяют использовать в качестве катодных материалов ТОТЭ и кислород-

проницаемых мембран двойные перовскиты. Электрохимические характеристики катода $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ в симметричной ячейке $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ в симметричной ячейке $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6|\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2|\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ изучены методом импедансной спектроскопии. Показано, что катодное поляризационное сопротивление уменьшается с ростом температуры и при 700°C не превышает $0.3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Кроме того, показано, что катоды из $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ устойчивы при повышенных температурах в атмосферах, содержащих до 600 ppm CO_2 , что выгодно отличает их от катодов из $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-d}$, которые в тех же условиях разрушаются из-за образования карбоната бария BaCO_3 .

Изучена кислородная проницаемость $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ в зависимости от температуры и градиента парциального давления кислорода. Кислородный поток в $0.134 \text{ мл}/(\text{см}^2\cdot\text{мин})$ получен при $T=900^\circ\text{C}$ и перепаде давления кислорода воздух-гелий.

Модельные топливные элементы на основе электролита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ с анодом $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ и катодом $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ при 800°C показали удельную мощность $443 \text{ мВт}/\text{см}^2$ и напряжение разомкнутой цепи 1.1 В. На основании несоответствия значений КТР $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ ($20\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ($13\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) сделано заключение, что в дальнейшем необходимо уменьшить КТР $\text{GdBaCo}_2\text{O}_6$ для улучшения его катодных характеристик.

Керамика с высокой униполярной электронной проводимостью может использоваться в качестве токоподводов (интерконнекторов). В интервале температур $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ только оксидная керамика на основе хромита лантана LaCrO_3 удовлетворяет требованиям, предъявляемым к этим частям топливных элементов. Для получения такой керамики используется хромит лантана, допированный Sr или Ca по подрешетке лантана (А-позициям), а также – Mg по подрешетке лантана (В-позициям). Такое акцепторное допирование необходимо для увеличения электронной дырочной проводимости до требуемого уровня. Увеличение электропроводности и ее дырочный характер можно проиллюстрировать квазихимическим уравнениями

$$\text{Cr}_{\text{Cr}}^{\times} + \text{M}_{\text{La}}^{\times} = \text{M}_{\text{La}}^{\prime} + \text{Cr}_{\text{Cr}}^{\bullet} \quad (2.13)$$

и

$$\text{Cr}_{\text{Cr}}^{\times} + \text{Mg}_{\text{Cr}}^{\times} = \text{Mg}_{\text{Cr}}^{\prime} + \text{Cr}_{\text{Cr}}^{\bullet} \quad (2.14)$$

где $\text{M}=\text{Sr}$ или Ca , $\text{Cr}_{\text{Cr}}^{\bullet}$ - Cr^{4+} (электронная дырка).

Увеличение концентрации носителей заряда (дырок) ведет к увеличению электропроводности.

Общепризнанным является то, что процесс переноса заряда в допированном хромите лантана осуществляется по прыжковому малополяронному механизму, в рамках которого электронная дырка в активационном прыжке переносится с иона Cr^{4+} на соседний с ним ион Cr^{3+} .

Следует отметить, что допирование является основным способом, позволяющим придать материалу на основе хромита лантана все требуемые свойства. Было показано, что допирование Со позволяет достичь соответствия в КТР с материалом электролита. Замещение хрома на ванадий, титан, медь, или кобальт приводит к улучшению спекаемости материала интерконнектора. Следует отметить, что допирование Со и Си ведет, помимо всего, к дополнительному увеличению электропроводности, но уже при 10 мол.% меди допированный хромит лантана становится неустойчивым в среде водорода ($p\text{O}_2=10^{-18}$ атм). Замещение хрома на алюминий тоже способствует улучшению спекаемости хромита лантана, заметно понижая летучесть оксида хрома во время спекания (высокое давление хромсодержащих оксидов на начальной стадии спекания в окислительной атмосфере ведет к образованию на поверхности частиц хромита лантана тонкого слоя Cr_2O_3 , который препятствует их дальнейшей агломерации). Повышению плотности керамического интерконнектора способствует также его спекание в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода и создание небольшого дефицита в подрешетке хрома по сравнению с подрешеткой лантана. Было показано, что хромдефицитный состав $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ с $y=0.02$ может быть спечен до 94% плотности при 1300°C , то время как для состава с $y=0$ при этой температуре вообще не наблюдалось уплотнение. Уменьшение размера частиц исходного порошка замещенного хромита лантана до 0.57 мкм ведет к достижению 98% плотности керамики интерконнектора.

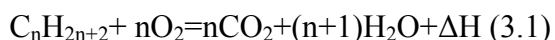
3 ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ТИПЫ УСТРОЙСТВ

На протяжении XX в. потребление энергии в мире увеличилось почти в 15 раз. В качестве первичных источников до сих пор почти на 80% используются углеводороды, что привело к тому, что за последние 50 лет выбросы углекислого газа в атмосферу возросли в 4.5 раза. Это тот самый углекислый газ, который, как уверяют многие ученые, вызывает парниковый эффект. Традиционные методы производства энергии в двигателях внутреннего сгорания, на тепловых, атомных и гидроэлектростанциях сопряжены с серьезными экологическими проблемами. В результате химических процессов горения топлива в парогенераторах электростанций и двигателях внутреннего сгорания происходят выбросы вредных компонентов в окружающую среду. Кроме того, производство электроэнергии традиционными способами проходит через несколько последовательных ступеней (сжигание топлива, передача тепла через пар на турбину, преобразование механической энергии в электрическую в электрогенераторе) и

характеризуется невысоким КПД ~20-40%. Возникает дилемма: без энергии нельзя сохранить нашу цивилизацию, однако высокие темпы роста ее потребления при существующих методах производства приводят к разрушению окружающей среды. Естественным, что одна из основных задач современной энергетики - поиски путей преодоления экологических проблем.

Вместе с тем давно известны электрохимические способы прямого преобразования энергии топлива, высказанные еще В. Оствальдом в 1894 г. практически лишенные указанных недостатков. Электрохимический способ преобразования энергии осуществляется в топливных элементах (fuel cells, FC), в которых химическая энергия топлива и окислителя, непрерывно подводимых к электродам, превращается в электрическую. В FC энергия топлива (водорода, природного или генераторного газа, бензина и т.п.) превращается в электрическую непосредственно, исключая стадию горения, поэтому КПД, в принципе, может принимать более высокие значения, достигая ~70-90%.

Основным источником энергии в промышленности и транспорте в настоящее время являются предельные углеводороды (C_nH_{2n+2}), например, природный газ (метан CH_4) или бензин (смесь гептана C_7H_{16} , октана C_8H_{18} и нонана C_9H_{20}). Процесс горения является окислительно-восстановительной реакцией, в которой топливо (восстановитель) отдает электроны, а кислород (окислитель) принимает электроны. В топке при «горячем» окислении этот процесс осуществляется спонтанно, обмен электронами между молекулами восстановителя и окислителя хаотический. Этот процесс можно записать следующей обобщенной реакцией



Однако, при сжигании в топке или двигателе внутреннего сгорания в атмосферу, наряду с безвредными компонентами (H_2O и CO_2), выбрасывается большое количество продуктов неполного сгорания углеводородов, содержащих угарный газ (CO), оксиды азота (NO_x) и другие ядовитые вещества. Идеальным, с экологической точки зрения, источником энергии является реакция окисления водорода (топлива) кислородом по реакции



При сжигании моля водорода по реакции (3.2) при $P=1$ атм и $T=1000$ К максимально может быть получено энергии в виде теплоты $\Delta H^{\circ}_{1000} = -247865.9$ Дж/моль и энергии, которая может быть переведена в электрическую работу непосредственно в топливном элементе, $\Delta G^{\circ}_{1000} = -192598.3$ Дж/моль. ЭДС элемента с токообразующей реакцией (3.2) составляет $E^{\circ}_{1000} = 0.9981$ В. Процесс преобразования энергии в топливном

элементе не имеет промежуточных стадий генерации теплоты, перевода этой теплоты в механическую, генерации механической работы в электрическую, поэтому теоретически коэффициент полезного действия (η) при 1000К может достигать максимального значения $\eta = \Delta G_{298}^{\circ} / \Delta H_{298}^{\circ} = 77.7\%$! Видно, что КПД топливного элемента может принимать более высокие значения, чем при традиционных способах производства электроэнергии с использованием тепловых машин или двигателей внутреннего сгорания.

3.1 Топливные элементы

3.1.1 Принцип действия

Открытие в 1838 году водородно-кислородного топливного элемента принадлежит английскому ученому У. Грову. Исследуя разложение воды на водород и кислород, он обнаружил побочный эффект – электролизер вырабатывал электрический ток.

Топливный элемент ТЭ – это гальваническая ячейка, вырабатывающая электроэнергию за счет окислительно-восстановительных превращений реагентов, поступающих извне. Другими словами, ТЭ – это электрохимический источник тока, в котором осуществляется прямое превращение энергии топлива и окислителя, непрерывно подводимых к электродам, непосредственно в электрическую энергию, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. Очень важно, что нет превращения химической энергии топлива в тепловую и механическую, как в традиционной энергетике. А так как преобразование тепла в работу у этих установок отсутствует, их энергетический КПД значительно выше, чем у традиционных энергоустановок и может составлять до 90%.

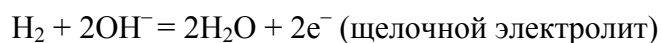
Топливные элементы, как и другие источники тока (гальванические элементы и аккумуляторы), состоят из **анода, катода и ионного проводника** (электролита) между ними. Анод и катод изготавливаются из электронных (дырочных) проводников, перенос тока через которые не вызывает переноса массы. Электролит, разделяющий анод и катод, представляет собой ионный проводник (униполярный анионный или катионный), перенос тока в котором обязательно связан с переносом массы. Электроны через электролит переноситься не могут. Их перенос с анода на катод осуществляется по внешней цепи, в результате чего может быть совершена электрическая работа.

В топливном элементе, в отличие от батареек и аккумуляторов, и горючее, и окислитель подаются извне. Топливный элемент является только посредником в реакции, и в идеальных условиях мог бы работать практически вечно. Красота этой технологии в том, что фактически в элементе происходит сжигание топлива и непосредственное превращение выделяющейся энергии в электричество. При прямом сжигании топлива оно окисляется кислородом, а выделяющееся при этом тепло идет на совершение полезной

работы. В топливном элементе реакции окисления топлива и восстановления кислорода пространственно разделены, и процесс "сжигания" протекает, только если элемент отдает ток в нагрузку. Это напоминает дизельный электрогенератор, только без дизеля и генератора. А также без дыма, шума, перегрева и с более высоким КПД. Последнее объясняется тем, что, во-первых, нет промежуточных механических устройств и, во-вторых, топливный элемент не является тепловой машиной, и, вследствие этого, не подчиняется закону Карно (то есть, его эффективность не определяется разницей температур).

В качестве окислителя в топливных элементах применяется кислород. Причем, поскольку кислорода в воздухе вполне достаточно, то волноваться о подаче окислителя не надо. Что касается топлива, то им является водород.

Обобщенная схема топливных элементов представлена на рисунке 3.1. Реакции окисления осуществляется на аноде (+) и сопровождаются выделением электронов во внешнюю цепь



Электроны по внешней цепи переносятся к катоду (–), на котором осуществляются следующие процессы:



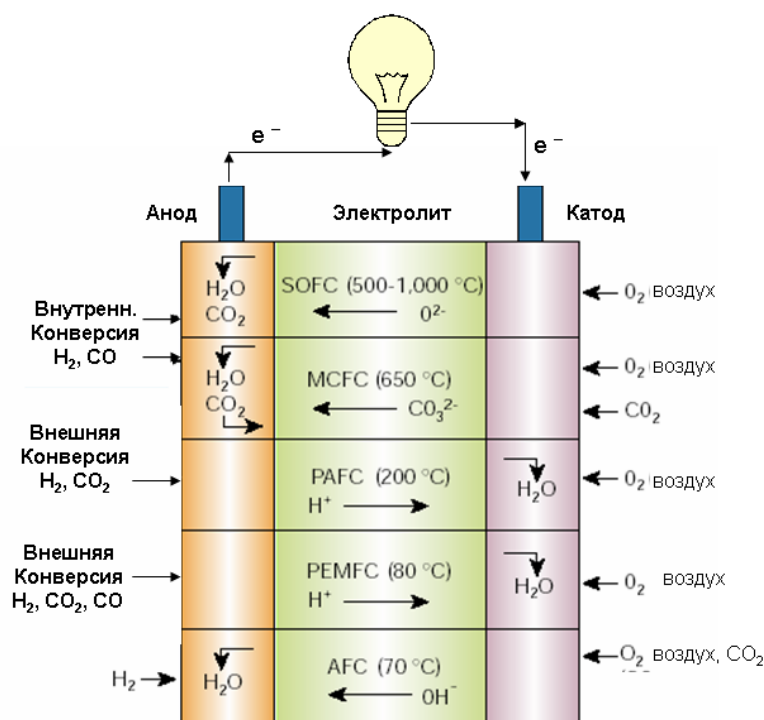


Рисунок 3.1 - Обобщенная схема топливных элементов.

Суммарной реакцией является реакция горения водорода $H_2 + 0.5O_2 = H_2O$. Видно, что результирующая реакция - такая же, что и при обычном горении, но в топливном элементе, или иначе - в электрохимическом генераторе, получается электрический ток с большой эффективностью и частично тепло. Самым простым по своему устройству является топливный элемент с протонообменной мембраной (см. рисунок 3.1). Работает он следующим образом: попадающий в элемент водород разлагается под действием катализатора на электроны и положительно заряженные ионы водорода H^+ . Затем в действие вступает специальная мембрана, исполняющая здесь роль электролита в обычной батарее. В силу своего химического состава она пропускает через себя протоны, но задерживает электроны. Таким образом, скопившиеся на аноде электроны создают избыточный отрицательный заряд, а ионы водорода создают положительный заряд на катоде (напряжение на элементе получается порядка 1В). Для создания большой мощности, топливный элемент собирают из множества ячеек. Если включить элемент в нагрузку, то электроны потекут через нее к катоду, создавая ток и завершая процесс окисления водорода кислородом. В качестве катализатора в таких топливных элементах, как правило, применяются микрочастицы платины, нанесенные на углеродное волокно. Благодаря своей структуре такой катализатор хорошо пропускает газ и электричество. Мембрана чаще всего производится из серосодержащего полимера нафiona (NAFION). Толщина мембраны равна десятым долям миллиметра. При реакции, конечно, выделяется и тепло, но его не так уж много, так что рабочая температура поддерживается в области 40-80°C.

Отметим, что в топливных элементах в качестве горючего могут также применяться уголь, оксид углерода, спирты, гидразин, другие органические вещества, а в качестве окислителей - воздух, перекись водорода, хлор, бром, азотная кислота и т.д.

Существуют две сферы применения ТЭ: автономная и большая энергетика.

Для автономного использования основными являются удельные характеристики и удобство эксплуатации. Стоимость вырабатываемой энергии не является основным показателем.

Для большой энергетики решающим фактором является экономичность. Кроме того, установки должны быть долговечными, не содержать дорогих материалов и использовать природное топливо при минимальных затратах на подготовку.

Наибольшие выгоды сулит использование ТЭ в автомобиле (рисунок 3.2). Здесь, как нигде, скажется компактность ТЭ. При непосредственном получении электроэнергии из топлива экономия последнего составит порядка 50%.

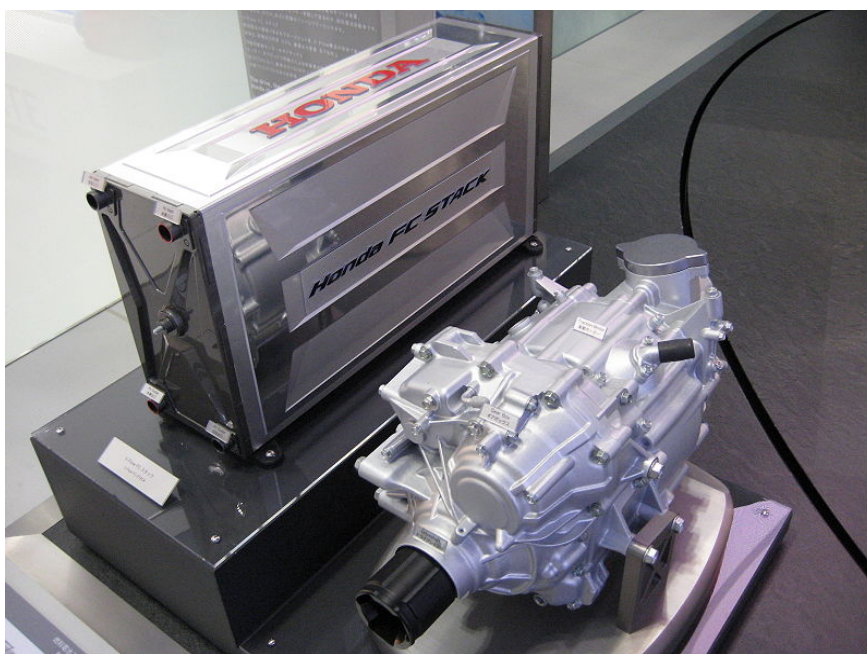


Рисунок 3.2 - Автомобильные топливные элементы Honda.

Предпринимались неоднократные попытки использовать уголь в качестве активного вещества в ТЭ. В 30-е годы немецкий исследователь Э. Бауэр создал лабораторный прототип ТЭ с твердым электролитом для прямого анодного окисления угля. В это же время исследовались кислородно-водородные ТЭ.

В 1958 году в Англии Ф. Бэкон создал первую кислородно-водородную установку мощностью 5 кВт. Но она была громоздкой из-за использования высокого давления газов (2...4 МПа).

С 1955 года в США К. Кордеш разрабатывал низкотемпературные кислородно-водородные ТЭ. В них использовались угольные электроды с платиновыми катализаторами. В Германии Э. Юст работал над созданием неплатиновых катализаторов.

После 1960 года были созданы демонстрационные и рекламные образцы. Первое практическое применение ТЭ нашли на космических кораблях «Аполлон». Они были основными энергоустановками для питания бортовой аппаратуры и обеспечивали космонавтов водой и теплом.

Основными областями использования автономных установок с ТЭ были военные и военно-морские применения. В конце 60-х годов объем исследований по ТЭ сократился, а после 80-х вновь возрос применительно к большой энергетике.

Фирмой VARTA разработаны ТЭ с использованием двухсторонних газодиффузионных электродов. Электроды такого типа называют «Янус». Фирма Siemens разработала электроды с удельной мощностью до 90 Вт/кг. В США работы по кислородно-водородным элементам проводит United Technology Corp.

В большой энергетике очень перспективно применение ТЭ для крупномасштабного накопления энергии, например, получения водорода. Возобновляемые источники энергии (солнце и ветер) отличаются рассредоточенностью. Их серьезное использование, без которого в будущем не обойтись, немислимо без емких аккумуляторов, запасующих энергию в той или иной форме.

Проблема накопления актуальна уже сегодня: суточные и недельные колебания нагрузки энергосистем заметно снижают их эффективность и требуют так называемых маневренных мощностей. Один из вариантов электрохимического накопителя энергии – топливный элемент в сочетании с электролизерами и газгольдерами (хранилище для больших количеств газа).

Наибольшего технологического совершенства достигли среднетемпературные ТЭ первого поколения, работающие при температуре 200...230°C на жидком топливе, природном газе либо на техническом водороде. Электролитом в них служит фосфорная кислота, которая заполняет пористую углеродную матрицу. Электроды выполнены из углерода, а катализатором является платина (платина используется в количествах порядка нескольких граммов на киловатт мощности).

Одна из таких электростанций введена в строй в штате Калифорния 1991 году. Она состоит из восемнадцати батарей массой по 18 т каждая и размещается в корпусе диаметром чуть более 2 м и высотой около 5 м. Продумана процедура замены батареи с помощью рамной конструкции, движущейся по рельсам.

Две электростанции на ТЭ США поставили в Японию. Первая из них была пущена еще в начале 1983 года. Эксплуатационные показатели станции соответствовали расчетным. Она работала с нагрузкой от 25 до 80% от номинальной. КПД достигал 30...37% – это близко к современным крупным ТЭС. Время ее пуска из холодного состояния – от 4 ч до 10 мин., а продолжительность изменения мощности от нулевой до полной составляет всего 15 с.

Сейчас в разных районах США испытываются небольшие теплофикационные установки мощностью по 40 кВт с коэффициентом использования топлива около 80%. Они могут нагревать воду до 130°C и размещаются в прачечных, спортивных комплексах, на пунктах связи и т.д. Около сотни установок уже проработали в общей сложности сотни тысяч часов. Экологическая чистота электростанций на ТЭ позволяет размещать их непосредственно в городах.

Первая топливная электростанция в Нью-Йорке, мощностью 4.5 МВт, заняла территорию в 1.3 га. Теперь для новых станций с мощностью в два с половиной раза большей нужна площадка размером 30х60 м. Строятся несколько демонстрационных электростанций мощностью по 11 МВт. Поражают сроки строительства (7 месяцев) и площадь (30х60 м), занимаемая электростанцией. Расчетный срок службы новых электростанций – 30 лет.

Второе и третье поколение ТЭ

Лучшими характеристиками обладают уже проектирующиеся модульные установки мощностью 5 МВт со среднетемпературными топливными элементами второго поколения. Они работают при температурах 650...700°C. Их аноды делают из спеченных частиц никеля и хрома, катоды – из спеченного и окисленного алюминия, а электролитом служит расплав смеси карбонатов лития и калия. Повышенная температура помогает решить две крупные электрохимические проблемы:

- снизить «отравляемость» катализатора оксидом углерода;
- повысить эффективность процесса восстановления окислителя на катоде.

Еще эффективнее будут высокотемпературные топливные элементы третьего поколения с электролитом из твердых оксидов (в основном диоксида циркония). Их рабочая температура – до 1000°C. КПД энергоустановок с такими ТЭ близок к 50%. Здесь в качестве топлива пригодны и продукты газификации твердого угля со значительным содержанием окиси углерода. Не менее важно, что сбросовое тепло высокотемпературных установок можно использовать для производства пара, приводящего в движение турбины электрогенераторов.

Фирма Vestingaus занимается топливными элементами на твердых оксидах с 1958 года. Она разрабатывает энергоустановки мощностью 25...200 кВт, в которых можно использовать газообразное топливо из угля. Готовятся к испытаниям экспериментальные установки мощностью в несколько мегаватт. Другая американская фирма Engelgurd проектирует топливные элементы мощностью 50 кВт работающие на метаноле с фосфорной кислотой в качестве электролита.

В создание ТЭ включается все больше фирм во всем мире. Американская United Technology и японская Toshiba образовали корпорацию International Fuel Cells. В Европе топливными элементами занимаются бельгийско-нидерландский консорциум Elenko, западногерманская фирма Siemens, итальянская Fiat, английская Jonson Metju.

Как уже отмечалось за много лет разработок в области топливных элементов, построены различные типы топливных элементов. Топливные элементы классифицируются по электролиту и виду топлива.

1. Щелочные топливные элементы (Alkaline Fuel Cells - **AFC**); электролит - 40-70 вес.% раствор КОН, рабочая температура - от 60 до 240°C. Такие элементы впервые были использованы на американских космических кораблях проекта "Аполлон" в 1967 г (устройства с мощностью в 1.5 кВт).

2. Топливные элементы на протонообменной мембране (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - **PEMFC**). В качестве электролита используется твердая полимерная мембрана (пленка), которая проводит водородные ионы (протоны) с анода на катод. Они обеспечивают высокую плотность тока, что позволяет уменьшать их вес, стоимость, объем и улучшать качество работы. Неподвижный твердый электролит упрощает герметизацию в процессе производства, уменьшает коррозию, и обеспечивает более долгий срок службы ТЭ. Эти ТЭ работают при низких температурах (ниже 100°C), что ускоряет запуск и реакцию на изменения потребности в электричестве. Они идеально подходят для транспорта и стационарных установок небольшого размера. Именно такие элементы были впервые использованы в батарее для американского космического аппарата "Джемини" в 1965 г. (устройства с мощностью в 1 кВт). Эти элементы, работающие на метаноле, особенно важны при создании малогабаритных FC небольшой мощности, предназначенных для питания электронных устройств (персональных компьютеров, мобильных телефонов и т.п.).

3. Фосфорнокислые топливные элементы (Phosphoric Acid Fuel Cells - **PAFC**); электролит - 85-95 об.% раствор фосфорной кислоты, рабочая температура - 180-200°C. PAFC являются единственным видом топливных элементов, которые с 1980-х годов выпускаются в сравнительно большом масштабе. Они применяются в сочетании с установками для конверсии природного газа и нефтепродуктов в многочисленных локальных энергетических агрегатах мощностью в сотни кВт.

4. Карбонатно-расплавные топливные элементы (Molten Carbonate Fuel Cells MCFC); электролит - расплав смеси карбонатов натрия, калия и лития с рабочей температурой около 650°C; на основе таких элементов в США и Японии созданы опытные стационарные установки мощностью до 0.5 МВт.

5. Твердооксидные топливные элементы ТОТЭ (Solid Oxides Fuel Cells - **SOFC**); электролит – твердые кислородпроводящие оксиды ($\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ и др.) с рабочей температурой в интервале 600-1000°C. На основе таких элементов созданы опытные установки мощностью до 100 кВт. ТОТЭ применимы, главным образом, для энергоустановок большой мощности, в которых возможно свести к минимуму относительную долю тепловых потерь в окружающее пространство. Одним из главных преимуществ этого типа топливных элементов является отсутствие жидкого электролита и возможность создание миниатюрного единичного элемента, состоящего из тонких слоев электродов и электролита.

В идеале КПД топливных элементов очень высок, но в реальных условиях имеются потери, связанные с неравновесными процессами, такими как: омические потери вследствие удельной проводимости электролита и электродов, активационная и концентрационная поляризация, диффузионные потери. Вследствие этого часть энергии, вырабатываемой в топливных элементах, превращается в тепловую. Усилия специалистов направлены на уменьшение указанных потерь. Главным источником омических потерь, а также причиной высокой цены топливных элементов являются перфторированные сульфокатионитные ионообменные мембраны. Сейчас идут поиски альтернативных, более дешевых протонпроводящих полимеров. Поскольку проводимость этих мембран (твердых электролитов) достигает приемлемого значения ($10 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$) только при наличии воды, то газы, подаваемые в топливный элемент, надо дополнительно увлажнять в специальном устройстве, что тоже вызывает удорожание системы. В каталитических газодиффузионных электродах применяется, в основном, платина и некоторые другие благородные металлы, и до сих пор им замены не найдено. Хотя содержание платины в топливных элементах составляет несколько $\text{мг}/\text{см}^2$, для больших батарей ее количество достигает десятков граммов.

При конструировании топливных элементов большое внимание уделяют системе теплоотвода, так как при высоких плотностях тока (до $1 \text{ А}/\text{см}^2$) происходит саморазогрев системы. Для охлаждения применяют циркулирующую в топливном элементе по специальным каналам воду, а при небольших мощностях - обдув воздухом. Итак, современная система электрохимического генератора кроме самой батареи топливных элементов "обрастает" множеством вспомогательных устройств, таких как: насосы, компрессор для подачи воздуха, напуска водорода, увлажнитель газов, охлаждающий узел, система контроля утечки газов, конвертер постоянного тока в переменный,

управляющий процессор и др. Все это ведет к тому, что стоимость системы топливных элементов в 2004-2005 годах составляла 2-3 тыс. \$/кВт. Согласно оценке экспертов, топливные элементы станут доступными для применения на транспорте и в стационарных энергоустановках при цене 50-100 \$/кВт.

Для введения топливных элементов в повседневную жизнь, наряду с удешевлением компонентов, нужно ожидать новых оригинальных идей и подходов. В частности, большие надежды связывают с применением наноматериалов и нанотехнологий. Например, недавно несколько компаний заявили о создании сверх-эффективных катализаторов, в частности, для кислородного электрода на основе кластеров наночастиц из различных металлов. Кроме того, появились сообщения о конструкции топливных элементов без мембран, в которых жидкое топливо (например, метанол) подается в топливный элемент вместе с окислителем. Интересной является также развиваемая концепция биотопливных элементов, работающих в загрязненных водах и потребляющих в качестве окислителя растворенный кислород воздуха, а органические примеси в качестве топлива.

По прогнозам специалистов, топливные элементы выйдут на массовый рынок в ближайшие годы. И действительно, разработчики друг за другом побеждают технические проблемы, рапортуют об успехах и представляют прототипы топливных элементов. Например, компания Toshiba продемонстрировала готовый прототип метанолового топливного элемента. Он имеет размер 22x56x4,5мм и дает мощность порядка 100мВт. Одной заправки в 2 кубика концентрированного (99.5%) метанола достаточно на 20 часов работы MP3-плеера. Toshiba выпустила коммерческий топливный элемент для питания мобильных. Опять же, та же Toshiba демонстрировала элемент для питания ноутбуков размером 275x75x40мм, дающий возможность компьютеру работать в течение 5 часов от одной заправки. Не отстает от Toshiba и другая японская компания - Fujitsu. В 2004-м году она тоже представила элемент, действующий на 30% водном растворе метанола. Этот топливный элемент работал на одной заправке в 300мл на протяжении 10 часов и при этом выдавал мощность 15 Вт. Casio разрабатывает топливный элемент, в котором метанол сначала перерабатывается в смесь газообразных H_2 и CO_2 в миниатюрном топливном преобразователе, а уже потом подается в топливный элемент. Во время демонстрации прототип Casio обеспечивал энергией ноутбук в течение 20 часов. Компания Samsung тоже отметилась на ниве топливных элементов - в 2004-м году она демонстрировала свой прототип мощностью 12 Вт, предназначенный для питания ноутбука. Вообще же, Samsung предполагает применять топливные элементы, в первую очередь, в смартфонах четвертого поколения.

Надо сказать, что японские компании вообще очень обстоятельно подошли к разработке топливных элементов. Еще в 2003-м году такие компании как Canon, Casio,

Fujitsu, Hitachi, Sanyo, Sharp, Sony и Toshiba объединили усилия с тем, чтобы разработать единый стандарт топливных элементов для ноутбуков, мобильных телефонов, КПК и других электронных устройств. Американские же компании, которых тоже немало на этом рынке, в большинстве своем работают по контрактам с военными и разрабатывают топливные элементы для электрификации американских солдат. Не отстают и немцы - компания Smart Fuel Cell продает топливные элементы для питания мобильного офиса. Устройство называется Smart Fuel Cell C25, имеет габариты 150x112x65мм и может выдавать до 140 ватт-часов на одной заправке. Этого достаточно для питания ноутбука примерно в течение 7 часов. Затем картридж можно заменить и можно работать дальше. Размер картриджа с метанолом 99x63x27 мм, а весит он 150 г. Сама система весит 1.1 кг, так что совсем уж портативной ее не назовешь, но все же это вполне законченное и удобное устройство. Также компания разрабатывает топливный модуль для питания профессиональных видеокамер.

В общем, топливные элементы уже практически вышли на рынок мобильной электроники. Производителям осталось решить последние технические задачи перед тем, как начать массовый выпуск. Во-первых, необходимо решить вопрос с миниатюризацией топливных элементов. Ведь чем меньше топливный элемент, тем меньшую мощность он сможет выдавать - так что постоянно разрабатываются новые катализаторы и электроды, позволяющие при малых размерах максимально увеличить рабочую поверхность. Тут как раз очень кстати приходятся последние разработки в области нанотехнологий и наноматериалов (например, нанотрубки). Опять же, для миниатюризации обвязки элементов (топливных и водяных насосов, систем охлаждения и преобразования топлива) все шире начинают применяться достижения микроэлектромеханики. Вторая важная проблема, требующая решения - это цена. Ведь в качестве катализатора в большинстве топливных элементов применяется очень дорогая платина. Опять же, некоторые из производителей пытаются по максимуму использовать уже хорошо отработанные кремниевые технологии. Что касается других областей использования топливных элементов, то они достаточно прочно обосновались, хотя пока и не заняли первых мест, в энергетике, и на транспорте. Уже очень многие производители автомобилей представили свои концепт-кары с питанием от топливных элементов. В нескольких городах мира колесят автобусы на топливных элементах. Канадская компания Ballard Power Systems выпускает целый ряд стационарных генераторов мощностью от 1 до 250 кВт. При этом киловаттные генераторы рассчитаны на то, чтобы сразу снабжать одну квартиру электричеством, теплом и горячей водой.

3.1.2 Типы конструкции ТОТЭ. Требования к материалам

Рассмотрим более детально конструкцию твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Отдельно взятый единичный элемент ТОТЭ состоит из оксидного электролита,

катода, анода и проводников электрического тока (интерконнекторов). Принципиальная схема работы ТОТЭ представлена на рисунке 3.3.

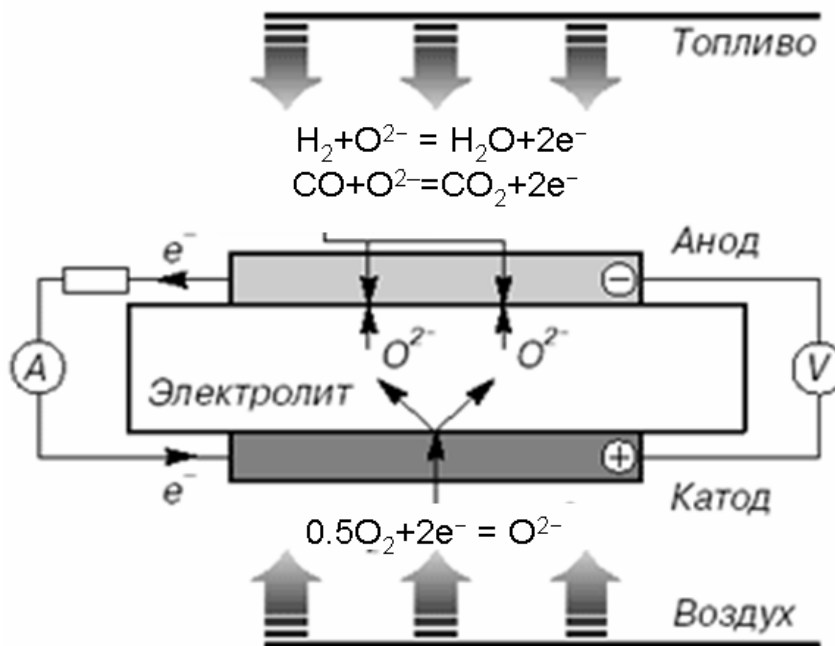
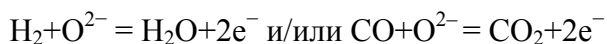
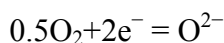


Рисунок 3.3 - Схема работы топливного элемента с твердым кислород-ионным электролитом.

На аноде протекает процесс окисления топлива:



На катоде идет реакция восстановления кислорода воздуха:



Ионы кислорода двигаются в ионном проводнике (электролите) от катода к аноду, а электроны во внешней цепи – от анода к катоду. Суммарными реакциями являются реакции горения водорода и монооксида углерода в кислороде. В результате во внешней цепи протекает постоянный электрический ток, то есть происходит прямое преобразование химической энергии в электрическую.

Современным и очень перспективным направлением является разработка ТОТЭ с внутренней конверсией топлива. В настоящее время разрабатываются два подхода к решению этой проблемы. Один предполагает проводить внутреннюю конверсию метана на электролите с двумя температурными зонами (рисунок 3.4).

В данном методе используется естественная поляризация электролита работающего топливного элемента, в результате чего на аноде, в более холодной части, чем топливная зона, происходит дозированное окисление метана.

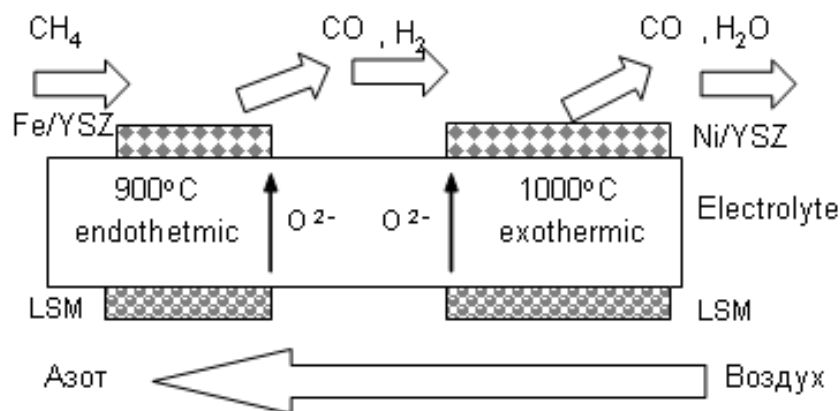


Рисунок 3.4 - Принципиальная схема двух температурного SOFC с внутренней конверсией метана

Другой подход предполагает использовать перед анодом дополнительный слой смешенного кислородно-ионного и электронного проводника (кислородной мембраны) с катализатором для дозированного окисления топлива, например, CH_4 в синтез-газ. Схема такого элемента SOFC представлена на рисунке 3.5.

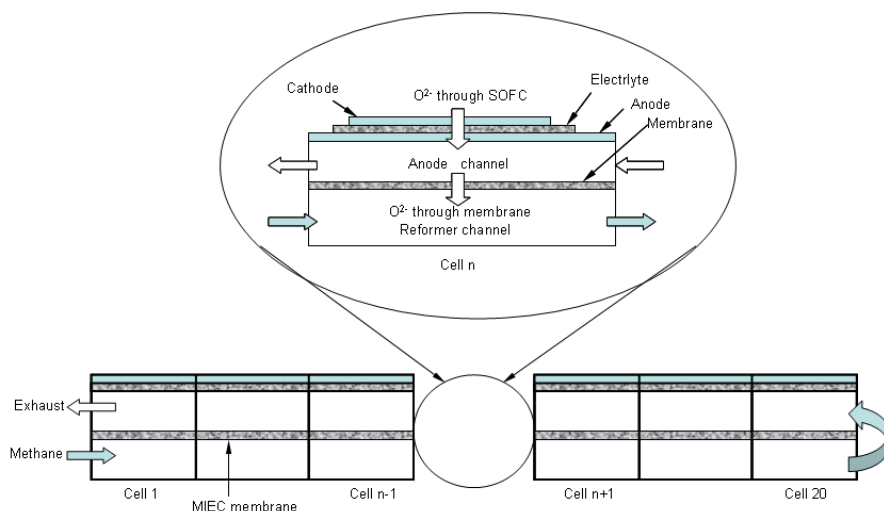


Рисунок 3.5 - Принципиальная схема совмещения электрохимической и мембранной технологии в ТОТЭ с внутренней конверсией метана.

К настоящему времени разработаны и реализованы несколько концепций блочных систем – батарей ТОТЭ, отличающихся друг от друга конструкцией отдельного элемента, организацией этих элементов в сложную систему, материалами интерконнектора и способом подачи газового потока. Наибольшее распространение среди высокотемпературных систем ТОТЭ получили трубчатая и планарная конструкции (рисунки 3.6 и 3.7).

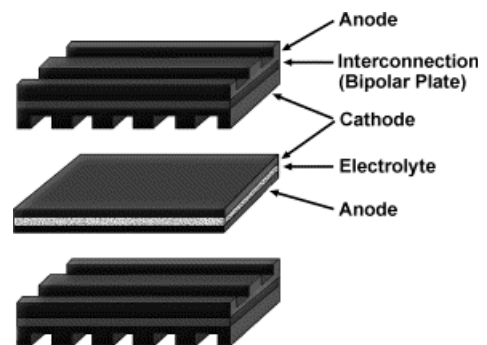
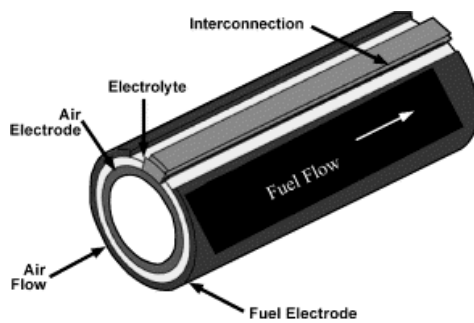


Рисунок 3.6 -Трубчатая конструкция ТОТЭ Рисунок 3.7 - Планарная конструкция

ТОТЭ

Трубчатая система (рисунок 3.6) состоит из катодной керамической трубки, изготовленной методом экструзии, которая спекается до приобретения необходимой плотности. Другие элементы топливного элемента наносятся как покрытия в форме тонких слоев на эту несущую основу – керамический катод (воздушный электрод). Керметовый анод формируется вжиганием металлэлектrolитной суспензии. Узкая полоска интерконнектора наносится методом плазменного напыления.

Планарная конструкция в наиболее характерной версии иллюстрируется на рисунке 3.7. Компоненты планарной ТОТЭ системы представляют собой тонкие плоские пластины. Токопровод (интерконнектор), который является рифленным с двух сторон, образует каналы для газового потока, и служит биполярным газовым разделителем, соединяющим анод и катод соседствующих элементов. В зависимости от того, что является механической основой элемента, различают электролитподдерживаемый, катодподдерживаемый и анодподдерживаемый элементы. В случае первых из них, толщина слоя электролита относительно большая и колеблется в диапазоне 50-150 мкм, что приводит к повышению омического сопротивления. Поэтому элементы такой конструкции могут быть эффективно использованы только при высоких температурах вблизи 1000°C. Устройства с электродподдерживаемой системой позволяют уменьшить толщину слоя электролита до 5-20 мкм, что существенно понижает омическое сопротивление и позволяет понизить рабочую температуру элемента до 800°C. Такое существенное понижение температуры открывает целый ряд возможностей, позволяющих радикально изменить набор компонентов элемента.

Материалы, из которых сделаны различные части отдельного элемента SOFC, такие как электролит, катод и анод, должны удовлетворять достаточно строгим требованиям.

1. Требования к электролиту с проводимостью по ионам O^{2-} (или H^+).

- *Высокая кислородионная (или протонная) проводимость.* В зависимости от дизайна SOFC устройства проводимость должна находиться в интервале от $0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при минимальной толщине 100 мкм для дизайна с электролитом, как несущей основой (self-supporting electrolyte design) до $0.01 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при минимальной толщине в 1 мкм для дизайна с электродом как несущей основой (supported on an electrode design).

- *Низкая электронная проводимость.* Наличие высокой электронной проводимости приводит к внутреннему короткому замыканию электролита, что приводит к потере напряжения и течи кислорода без производства электричества. Согласно оценкам, 1% электронная составляющая приводит к 1% потере напряжения и к более чем 5% токовым потерям. Число переноса ионов кислорода должно быть больше чем 0.99 во всем интервале парциальных давлений кислорода от окислителя до топлива.

- *Химическая стабильность.* Требуется не только термодинамическая стабильность в среде топлива или воздуха, но также стабильность по отношению к градиенту химического потенциала кислорода.

- *Механическая прочность.* Механическая нагрузка на электролит зависит от дизайна элемента, скорости нагрева и охлаждения. Материал электролита должен выдерживать такие нагрузки.

- *Газоплотность материала электролита.* Это необходимо для предотвращения смешивания топлива и воздуха.

- *Низкая стоимость* как сырых материалов, так и производств готового изделия.

2. Потенциальные кандидаты в электроды SOFC должны удовлетворять следующим требованиям.

- *Высокая каталитическая активность.* Электрод должен катализировать химические и электрохимические реакции. В случае катода это - диссоциация молекул кислорода и вхождение атомов кислорода в поверхность электролита. Для анода это - электрохимическое окисление H_2 или CO (или C_nH_m , C и так далее) и реформинг топливного пара или его частичное окисление

- *Высокая электронная электропроводность и, предпочтительно, наличие ионной проводимости.* Электронная проводимость выше, чем 10 См/см требуется для эффективной электрической связанности с токоотводами. Смешанная электронно-ионная проводимость предпочтительна для использования всей поверхности электрода как активной реакционной зоны.

- *Химическая стабильность и совместимость с другими материалами SOFC.*

Материал должен сохранять свои свойства в контакте с электролитом и интерконнектором и быть термодинамически стабильным в течение всего срока службы SOFC элемента.

- *Высокая морфологическая стабильность.* Спекание частиц материала во время работы SOFC элемента ведет к уменьшению числа реакционных мест. Диффузия катионов должна быть достаточно маленькой для того, чтобы исходная микроструктура не менялась в течение длительного времени.

- *Механическая совместимость с другими материалами.* Несоответствие в коэффициенте термического расширения может привести к растрескиванию и повреждению топливного элемента во время включения (разогрева) элемента или его выключения (охлаждения). Это требование особенно важно при таком дизайне элемента, когда электролит поддерживается одним из электродов.

- *Низкая стоимость.* Уменьшение стоимости до сих пор остается наиболее трудно разрешаемой задачей. Ее важность усиливается при развитии современных дизайнов SOFC с поддерживающей ролью одного из электродов.

3. Так как для аккумуляирования выходной разности потенциалов и, следовательно, для производства достаточной электрической энергии отдельные топливные элементы соединяются между собой с образованием стэков, для этих целей должны использоваться материалы, обладающие только электронной проводимостью с целью обеспечения электрического контакта между отдельными SOFC элементами. Этот материал должен соединять анодную часть одного отдельного элемента с катодной частью другого соседнего с ним. По этой причине такие соединяющие части получили название интерконнекторов (в русскоязычной литературе еще пользуются термином «токопроводы»). Независимо от типа дизайна или конфигурации стэка интерконнектор выполняет в буквальном смысле двоякую роль. С одной стороны, он обеспечивает электрический контакт между двумя соседними элементами SOFC, с другой – выполняет роль барьера, препятствующего смешиванию топлива и кислорода. По этой причине интерконнектор находится под действием градиента химического потенциала кислорода и, следовательно, является критическим компонентом в стэке SOFC, к которому предъявляются наиболее жесткие требования. Материал потенциального интерконнектора должен удовлетворять следующим условиям:

- *Высокая униполярная электронная проводимость ($\sigma_e > 1 \text{ См/Ом}$) в условиях работы SOFC стэка (высокая температура, градиент химического потенциала кислорода между анодной и катодной частью).*

- *Химическая (термодинамическая и кинетическая) стабильность* как в атмосфере топлива, так и атмосфере окислителя ($10^{-18} \leq pO_2/atm \leq 1$) при температурах до 1000°C.
- *Высокая газоплотность*, необходимая для предотвращения малейших течей между электродными пространствами, что, как минимум, понижает отбираемую мощность, а, как максимум, приводит к выходу из строя всего SOFC устройства.
- *Хорошее соответствие коэффициента термического расширения* таковым для других компонентов SOFC стэка.
- *Химическая совместимость* с другими компонентами стэка, то есть отсутствие взаимодействия и взаимной диффузии.
- *Высокая теплопроводность*
- *Высокая устойчивость к сульфидированию, карбонизации и окислению*. Это специфическое условие для металлических интерконнекторов.
- *Высокая механическая прочность*.
- *Низкая стоимость* сырья и производства.

3.2 Оксидные мембранные конверторы

3.2.1 Требования к кислородным мембранам

Внедрение топливных элементов в промышленность требует разработки эффективных методов подготовки топливных газов (водорода или синтез-газа – смеси H_2 и CO). Традиционные методы получения водорода, например, путем электролиза воды, требуют больших энергозатрат. Широко применяемая в металлургической промышленности, конверсия природного топлива с парами воды также энергозатратный и неэкологический метод. В последние годы интенсивно стали развиваться мембранные методы дозированного окисления природного газа до смеси $H_2 + CO_2$ – топлива пригодного для использования в ТОТЭ.

Преимущества мембранных технологий по сравнению с традиционными очевидны. Известно, что при прямом взаимодействии с кислородом природный газ сгорает полностью до H_2O и CO_2 . Если топливо и окислитель разделить специальным керамическим материалом – *кислородпроводящей мембраной*, то есть создать своеобразный мембранный реактор, окисление природного газа можно осуществить дозированно (неполностью) до нужных продуктов – смеси H_2 и CO .

Наибольший интерес представляют системы, в которых транспорт кислорода через мембрану осуществляется самопроизвольного под действием градиента химического потенциала кислорода на противоположных поверхностях. Материалом таких мембран

являются оксиды со смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью. Принципиальная схема работы оксидной мембраны показана на рисунке 3.8.

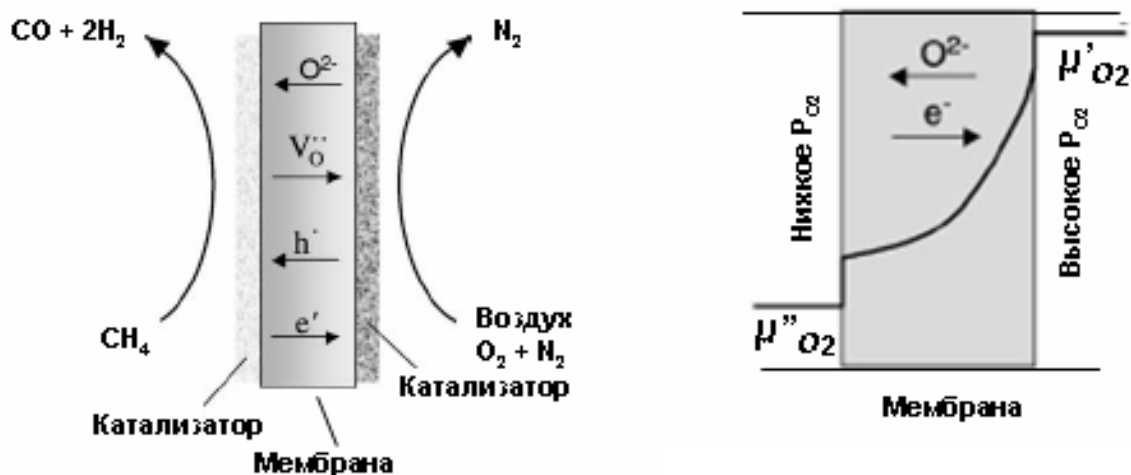


Рисунок 3.8 - Схема действия кислородной мембраны и возникновения градиента $\Delta\mu_{O_2}$ в процессе переработке природного газа

Материал кислородной мембраны должен обладать:

- высокой смешанной проводимостью по ионам кислорода и электронам (дыркам) ($\sigma = \sigma_{Vo} + \sigma_e$);
- значительной разупорядоченностью по кислороду (высокая концентрация $V_{O\bullet\bullet}$);
- термодинамической устойчивостью в широких диапазонах парциальных давлений и температур;
- хорошей спекаемостью в плотную, газонепроницаемую керамику, которая должна обеспечивать поток кислорода с одной границы на другую не меньше $J_{O_2} \sim 0.1-1 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

3.2.2 Термодинамические условия конверсии метана в оксидном мембранном конвертере

Диапазон парциального давления кислорода, в котором функционирует кислородпроводящая мембрана условно можно разделить на области высоких ($1 \leq P_{O_2}$, атм $\leq 10^{-6}$) и низких ($10^{-7} \leq P_{O_2}$, атм $\leq 10^{-20}$) парциальных давлений кислорода. Мембраны, работающие в высокой области давлений, используются во многих технологических процессах, требуемых непрерывной подачи чистого кислорода (получение кислорода из воздуха, глубокая очистка кислорода, регенерация кислорода в космических кораблях и

подводных лодках и т.п.). В качестве материалов, работающих в этой области давлений, наиболее успешно зарекомендовали себя перовскитоподобные лантан стронциевые кобальтиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, впервые предложенные в качестве кислородных мембран в 1988 году. Однако кобальтиты в низких областях парциального давления кислорода термодинамически не устойчивы, что значительно сужает область их использования в технике. В частности, при использовании мембраны в реакторах конверсии природного газа на поверхности оксида создается достаточно низкое парциальное давление кислорода, и оксид может быть восстановлен (разрушен).

На рисунке 3.9 представлен изотермический разрез диаграммы состояния тройной системы $\text{H} - \text{C} - \text{O}$ при 1000°C . Заштрихованная область диаграммы соответствует сложному равновесию совместно протекающих реакций $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$, $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

Как видно из рисунка в этой области, в зависимости от соотношения компонентов (CO , H_2 и H_2O), парциальное давление кислорода при 1000°C может варьироваться в пределах $10^{-18} \leq P_{\text{O}_2}/\text{атм} \leq 10^{-13}$.

При конверсии природного метана в мембранном реакторе на поверхности твердого кислородпроводящего оксида в газообразной фазе создается сложное химическое равновесие, чувствительное к соотношению содержания $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_4]$, $[\text{CO}]$, температуры (T) и общего давления (P) в системе. На рисунке 3.10 представлены вычисленные зависимости равновесных фракций компонентов в газообразной фазе от значения парциального давления кислорода.

Как видно из представленных рисунков, материал мембраны должен быть термодинамически устойчив при высоких температурах в интервале от давления кислорода в воздухе, вплоть до сильно восстановительной атмосферы $\lg(P_{\text{O}_2}/\text{атм}) = -20$ и ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знакомство с рядом электрохимических устройств, где в качестве функциональных материалов применяются сложнооксидные материалы с различным типом электропроводности, показывает, что варьирование состава веществ с помощью целенаправленного допирования, а также применение различных методов синтеза, открывает возможности для поиска материалов с определенными под конкретную задачу свойствами. Более того, существует прямая взаимосвязь между свойствами порошков сложнооксидных материалов с характеристиками керамических мембран на их основе. Таким образом, владея методологией выбора условий получения, у студентов появляется возможность получать новые материалы с заданными свойствами или улучшать характеристики имеющихся материалов.

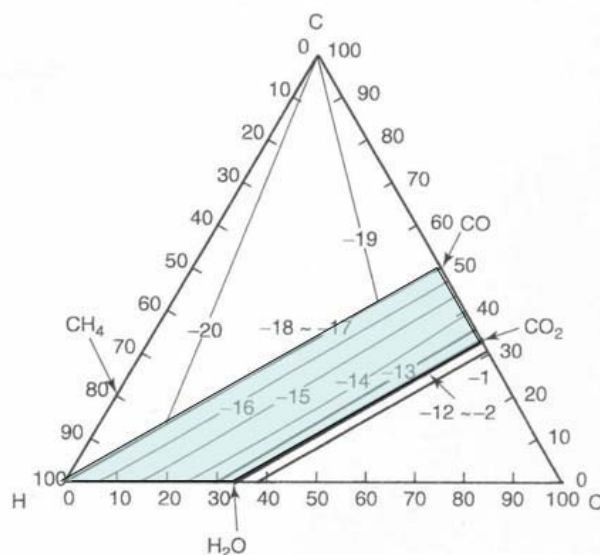


Рисунок 3.9 - Изотермический разрез (1000°C) фазовой диаграммы Н – С – О, цифрами представлены значения $\lg(P_{O_2} / \text{атм})$.

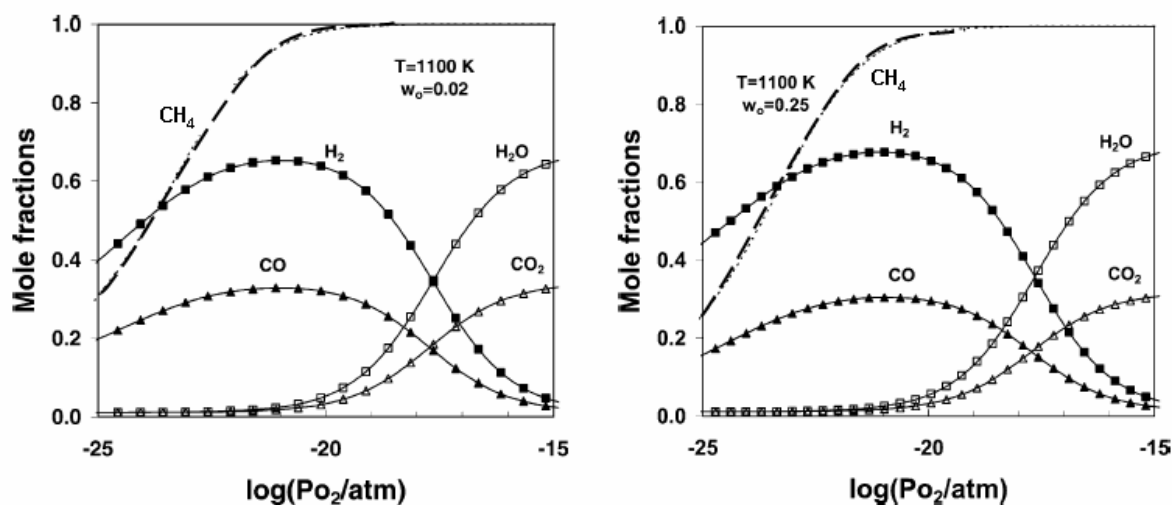


Рисунок 3.10. - Изменения соотношения компонентов при конверсии метана в зависимости от парциального давления кислорода. Пунктирная линия содержание метана, w_0 – отношение паров воды и метана $[H_2O]:[CH_4]$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х частях. Ч. 1. Пер. с англ. М.: Мир. 1988. 896 с.
2. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М: Мир, 1975. С. 293-301.
3. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, свойства. М.: Наука, 1988. 272с.
4. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
6. Руководство по препаративной неорганической химии. // Под ред. Брауэра Г. М.:Наука, 1956. 869с.
7. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П. Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987. 142с.
8. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303с.
9. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1990. 232с.
10. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992. 192с.
11. Н.Ф. Уваров. Композитные твердые электролиты. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, 361 с.
12. Жуковский В.М., Петров А.Н., Нейман А.Я. Вводный курс в электрохимию дефектных кристаллов. Учебное пособие. Изд. Уральский государственный университет. Свердловск. 1979. 105 с.
13. Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 82 с.
14. Рао Ч. Н. Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука. 1990. 520с.
15. Mitchell R.N. Perovskites modern and ancient / Mitchell R.N. – Thunder Bay, Canada: Almaz press Inc., 2002. 262p.
16. Остроушко А.А., Могильников Ю.В. Физико-химические основы получения твердофазных материалов электронной техники. 1998. Электронный ресурс: http://geg.chem.usu.ru/oxide_web/Book/index.htm.
17. Avvakumov E., Senna M., Rosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new

chemical technologies. Boston/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publishers, 207 p.

18. Осипян В.Г., Савченко Л.М., Аввакумов Е.Г., Уваров Н.Ф. Кристаллохимия, синтез и свойства простейших и смешанно-слоистых соединений висмута // Механохимический синтез в неорганической химии. Сб. науч. тр. Новосибирск: «Наука», Сибирское отделение. 1991. С. 83-101.

19. Аввакумов Е.Г., Осипян В.Г., Рыков А.И., Таранцова М.И., Савченко Л.М., Сысоев В.Ф. Механически активированное твердофазное взаимодействие в системе $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. №. 8. С. 1748-1751.

20. Аввакумов Е.Г., Рыков А.И., Савченко Л.М., Осипян В.Г. Механическая активация реакций синтеза слоистых соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ // Изв. Сибирского отделения Академии наук СССР. Сер. химических наук. 1989. № 1. С. 28-32.

21. Tarancon A., Marrero-Lopez D., Pena-Martinez J., Ruiz-Morales J.C., Nunez P. Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite // Solid State Ionics. 2008. V.179. P. 611-618

22. Tarancón A., Peña-Martínez J., Marrero-López D. et al. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2008. V. 179. I.40. P. 2372-2378

23. Albert Tarancon, Stephen J. Skinner, Richard J. Chater, F. Hernandez-Ramireza and John A. Kilner Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Chem. 2007 V.17 P.3175-3181

24. Дедловская Е.М., Кузьмина Н.П., Антипов А.Б., Григорьев А.Н., Мартыненко Л.И. Синтез ультрадисперсного $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с использованием метода комплексонатной гомогенизации при СВЧ – воздействии. // Неорганические материалы. 2002. Т.38. №12. С.1499 – 1506.

25. Zyryanov V.V. Abstracts of Intern. Conf. "Rapidly quenched and metastable materials" // RQ11. Oxford. Great Britain. 2002. P. 181.

26. Zyryanov V.V. Proceedings of the International Congress "Materiaux-2002" // Tour. France. October 2002. CM-01-007.

27. Зырянов В.В. Особенности структуры фаз Ауривилиуса BIMEVOX ($\text{ME} = \text{V}, \text{Zn}, \text{Sc}, \text{Sb}, \text{In}, \text{Pb}$), полученных механохимическим синтезом // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. № 3. С. 135–143.

28. Castro, P. Millan, J. Ricote, L. Pardo. Room Temperature Stabilisation of $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ and Synthesis of the New Fluorite Phase $\text{f-Bi}_2\text{VO}_5$ by a Mechanochemical Activation Method // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 767-771.

29. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. Crystal structure of low – temperature form of bismuth vanadium oxide determined by Rietveld refinement of X – ray and neutron diffraction

data ($\alpha - \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) // Material Research Bulletin. 1994. V. 29. № 2. P. 175-184.

30. Туревская Е.П., Яновская М.И., Турова Н.Я. Использование алкоголятов металлов для получения оксидных материалов. // Неорганические материалы. 2000. Т.36. №3. С.331 – 337.

31. Chengjun Zhu, Xiaomei Liu, Cuishan Yi, Duanting Yan, Wenhui Su Electrochemical performance of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite as an intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathode // J. Power Sources. 2009. V. 185. №1. P. 193-196.

32. Dengjie Chen, Ran Ran, Kun Zhang, Jun Wang, Zongping Shao Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ cathode on samarium-doped ceria electrolyte // J. Power Sources. 2009. V. 188. №1. P. 96-105.

33. Kun Zhang, Lei Ge, Ran Ran, Zongping Shao, Shaomin Liu. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membrane and cathodes of SOFCs // Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 4876-4889.

34. Hanping Ding, Xingjian Xue, Xingqin Liu, Guangyao Meng A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells // J. Power Sources. 2010. V. 195. №3. P. 775-778.

35. G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen and C. A. Mims Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations // J. Mater. Chem. 2007. V.17. P. 2500–2505.

36. Thurston J. H., Ould Ely T., Trahan D., Whitmire K. H. Nanostructured Bimetallic Oxide Ion-Conducting Ceramics from Single-Source Molecular Precursors // Chem. Mater. 2003. V.15. P. 4407-4416.

37. Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н., Муханов В.А. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций ZrO_2 и TiO_2 . // Журнал неорганической химии. 2002. Т.47. № 11. С.1755–1762.

38. Коленько Ю.В., Максимов В.Д., Гаршев А.В., Муханов В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида циркония, синтезированного из водных растворов хлорида и нитрата циркония гидротермальным методом. // Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. № 8. С.1237 – 1242.

39. Журавлев В.Д., Сурат Л.Л., Фотиев А.А. Синтез ванадатов в водной среде // Журнал неорганической химии. 1992. Т.37. №8. С. 1702-1704.

40. Yang Y., Wen T. Glycin – nitrate process for the preparation of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ cathode materials in SOFC. // Electrochemical Proceeding. 2000. V.97- 18. P.956 – 964.

41. Антипов А.Б., Григорьев А.Н., Гаршев А.В., Кауль А.Р. Низкотемпературный синтез ультрадисперсного $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с использованием метода комплексоной

гомогенизации. // Неорганические материалы. 2004. Т.40. № 6. С. 756 – 761.

42. Мартыненко Л.И., Шляхтин О.А., Чаркин Д.О. Синтез титаната бария с использованием комплексонов. // Неорганические материалы. 1997. Т.33. №5. С.581 – 587.

43. T. Ait, Monty C., Kouam J., Thorel A., Petot-Ervas G., Djemel A.. Preparation by solar physical vapor deposition (SPVD) and an structural study of pure and Bi doped ZnO nanopowders // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 3413–3424.

44. Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н., Любимов С.Л. и др. Синтез $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с использованием метода быстрого расширения сверхкритических водных растворов нитратов иттрия, бария, меди. // Журнал неорганической химии. 1995. Т.40. № 2. С.202–207.

45. Yang P., Yao G – Q., Lin J – H. Photoluminescence and combustion syntesis of CaMoO_4 doped with Pb. // Inorgan. Chem. Communications. 2004. V.7. P.389 – 391.

46. Stevenson J.W., Armstrong T.R., Pederson L.R. Processing and electrical properties of alkaline earth – doped Lanthanum Gallate. // J. Electrochemical. Soc. 1997. V.144. № .10. P.3613 – 3618.

47. Zanetti S.M., Santiago E.I., Bulhoses L.O.S. Preparation and characterization of nanosized $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder by the combustion synthesis. // Materials Letters. 2003. V.57. P. 2812 – 2816.

48. Анцыгина В.В. Сложные оксиды меди. Синтез и их свойства. Дис... канд. хим. Наук. Екатеринбург, 1997. 137 с.

49. Остроушко А.А., Журавлева Л.И., Портнова С.М., Красилов Ю.И. Использование формиатов для получения ВТСП пленок. // Журнал неорганической химии. 1991. Т.36. № 5. С. 1090 – 1101.

50. Tsipis E.V., Kharton V.V., Naumovich E.N., Bashmakov I.A., Frade J.R. Cellulose – precursor synthesis of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ for SOFC anodes. // J. Solid State Electrochemical. 2004. V.8. P. 674 – 680.

51. Майдукова Т.П., Гудиница Э.Н., Манджагаладзе Э.Н. Сравнительная оценка различных методов получения моноалюмината иттрия. // Неорганические материалы. 1978. Т.14. № 6. С. 1090 – 1093.

52. Nitadori T., Kurihara S., Misono M. J. Catal. 1986. 98. p.221-228, Zhang H.M., Shimizu Y., Teraoka A. et al. // J. Catal. 1990. V.121. P.432-440.

53. Ostroushko A., Shuravjova L.I. Osipov V.V. Some special properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ films fabricated with the spray-pyrolysis method // Mat. Science and Engineering. 1992. V. A.149. - L.17-L.19.

54. Chien J.C.W., Gong B.M., Yang Y.S. et al. // Physica C. 165. 1990. P.279-286.

55. Nakamura O., Goodenough J.B. Conductivity enhancement of lithium bromide

monohydrate by Al_2O_3 particles. // Solid State Ionics. 1982. V.7. P.119-123.

56. Uvarov N.F., Isupov V.P., Sharma V., Shukla A.K., Effect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes // Solid State Ionics. 1992 V.51. P.41-52.

57. M.P. Vinod, D. Bahnemann. Materials for all-solid-state thin-film rechargeable lithium batteries by sol-gel processing. // J Solid State Electrochem 2002. V.6. P. 498 – 501.

58. N.J.Dudney. Enhanced Ionic Conduction in $\text{AgCl-Al}_2\text{O}_3$ Composites Induced by Plastic Deformation. // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. V.70. N.2. P.65-68,

59. N.J.Dudney. Enhanced Ionic Conductivity in Composite Solid electrolytes. // Solid State Ionics. 1988. V. 28-30. P.1065-1072.

60. N.Petranovic, M.Susic. Conduction of ionic salts in zeolites // J.Chem.Phys.Faraday Trans.I. 1979. V.75. N.9. P.2083-2087.

61. H. Yamada, I. Moriguchi, T. Kudo // Solid State Ionics. 2005. V.176. P. 945–953.

62. Isupov V.P. Thermal Decomposition of Intercalation Compounds of Aluminium Hydroxide // Proc. 2-th Symp. on Solid State Chemistry. Pardubice, CSSR, 1989. P. 13–14.

63. N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe and F. Aldinger. Bismuth Based Oxide Electrolytes Structure and Ionic Conductivity // Journal of the European Ceramic Society. 1999. V.19. P1801-1826.

64. R. Mark Ormerod. Solid oxide fuel cells // The Royal Society of Chemistry. 2003. V.32. P. 17-28.

65. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // Solid State Ionics. 2004. V.174. P.135– 149.

66. Capoen E., G. Nowogrocki, R.J. Chater, S.J. Skinner, J.A. Kilner, M. Malys, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier. Oxygen permeation in bismuth-based materials // Solid State Ionics. 2006. V.177. P. 483 – 492.

67. Shuk P., Wiemhofer H.-D., Guth U., Gopel W., Greenblatt M. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 // Solid State Ionics. 1996. V. 89. P. 179-196.

68. Bayot D.A., Dupont A.M., Michel M. Devillers. A new molecular precursor route for the synthesis of Bi–Y, Y–Nb and Bi-doped Y–Nb oxides at moderate temperatures // J. Solid State Chemistry. 2007. V.180. P.1141–1148.

69. Malys M., Hołdyskiewicz M., Krok F., Wrybel W., Dygas J.R., Pirovano C., Vannier R.-N., Capoen E., Abrahams I. Investigation of transport numbers in yttrium doped bismuth niobates // Journal of Power Sources. 2009. V.194. P.16–19.

70. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok, W. Wrobel, S.C.M. Chan, J.R. Dygas. Correlation of defect structure and ionic conductivity in delta-phase solid solutions in the $\text{Bi}_3\text{NbO}_7\text{--Bi}_3\text{YO}_6$ system// Solid State Ionics. 2006. V.177. P.1761–1765.

71. F. Krok, I. Abrahams, A. Kario, M. Malys, J.R. Dygas. Effects of low levels of tungsten

doping in bismuth niobates // Solid State Ionics. 2008. V.179. P.172–177.

72. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2003. PCPDFWIN v. 2.4.

73. Tianashu Z., Hing P., Huang H., Kilner J. Ionic conductivity in the $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ system ($0.05 \leq \text{Gd/Ce} \leq 0.4$) prepared by oxalate coprecipitation // Solid State Ionics. 2002. V.148. P.567-573.

74. Kilner J.A. Fast anion transport in solids. // Solid State Ionics. 1983. V.8. P.201-207.

75. Chiang H.-W., Blumenthal R.N., Fournelle R. A. A high temperature lattice parameter and dilatometer study of the defect structure of nonstoichiometric cerium dioxide // Solid State Ionics. 1993. V. 66. P. 85.

76. Mogens Mogensen, Sammes N.M., Tompsett G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria // Solid State Ionics. 2000. V.129. P.63-94.

77. Yamazaki S., Matsui T., Ohashi T., Arita Yj. Defect structures in doped CeO_2 studied by using XAFS Spectrometry // Solid State Ionics. 2000. V. 136. P.913-920.

78. Borchert H., Frolova Y.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Sadykov V.A. Electronic and chemical properties of nanostructured cerium dioxide doped with praseodymium. // J. Phys. Chem. 2005. V.109. P.5728-5738.

79. Steele B.C.H. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C . // Solid State Ionics. 2000. V.129. P.95-110.

80. Ralph J.M., Kilner J.A., in: B. Thorrstenson (Ed.), Second Eur. SOFC Forum, V.2, Oberrohrdorf, Switzerland. 1996. P.773.

81. Fagg D.P., Kharton V.V., Shaula A., Marozau I.P., Frade J.R. Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of $\text{Ce}(\text{Pr,Zr})\text{O}_{2-\delta}$. // Solid State Ionics. 2005. V.176. P.1723-1730.

82. J.-H. Kim and A. Manthiram $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // J. Electrochemical Society. 2008. V. 155. P. B385-B390.

83. Iwahara H. High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides / Colomban Ph. (Ed.) Solid, membranes, and Gels-Materials and Devices: Cambrige Univ. Press, 1992. P.190-205.

84. Norby T. Dissolution of Protons in Oxides // Korean J. Ceramics. 1998. V.2. №4. P.128-135.

85. Shimura T. and Yogo T. Electrical properties of the tungsten-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics. 2004. V.175. P.345-348.

86. Schober T. Protonic conduction in $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ // Solid State Ionics. 1998. V.109. P.1-11.

87. Murugaraj P., Kreuer K.D., He T., Schober T., Maier J. High proton conductivity in barium yttrium stannate $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ // Solid State Ionics. 1997. V.98. P.1-6.

88. Jayaraman V., Magrez A., Caldes M., Jobert O., Taulelle F., Rodriguez-Carvajal J., Piffard

- Y., Brohan L. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Part II: The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$] // *Solid State Ionics*. 2004. V.170. P.25-32.
89. Berastegui P., Hull S., García-García F. J., Eriksson S.-G. The Crystal Structures, Microstructure and Ionic Conductivity of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}(\text{In}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{3-x/2}$ // *J. Solid State Chemistry*. 2002. V.164. P.119-130.
90. Hui Rob., Maric R., Deses-Petit C., Styles E., Qu W., Zhang X., Roller J., Yick S., Ghosh D, Sakata K., Kenji M. Proton conduction in ceria-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ nanocrystalline ceramic at low temperature // *J. Power Sources*. 2006. V. 161. P. 40-46.
91. Rolle A., Daviero-Manaud S., Roussel P., Rubbens A., Vannier R.N. Structure of $\text{BaIn}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_5$ phases: Complementarity of diffraction, Raman and absorption techniques // *Solid State Ionics*. 2008. V 179. P. 771-775.
92. Rolle A., Vinnier R.N., Giridharan N.V., Abraham F. Structural and electrochemical characterization of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells // *Solid State Ionics*. 2005. V 176. P. 2095-2103
93. Kharton V.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Lapchuk N.M. Mixed electronic and ionic conductivity of $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$) // *Solid State Ionics*. 1997. V. 104. P 67-78.
94. Bucher E, Jantscher W., Benisek A., Sitte W., Preis W., Row I., Hofer F.. Transport properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2001. V 141-142. P 141-142.
95. Asai K., Yoneda A., Yokokura O., Tranquada J.M., Shirane G., Kohn K. Two Spin-State Transitions in LaCoO_3 // *J. Physical Society of Japan*. 1998. V. 67. № 1. P. 290–296.
96. Ishigaki T., Yamauchi S., Mizusaki J., Kishio K., Fueki K., Mima Y. Diffusion of Oxide Ion Vacancies in the Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Fe) // *Annual Report of the Engineering*. 1984. V. 43. P. 153–158.
97. Okuda K., Kawamata S., Nakahigashi K., Ishibashi H., Hayashi M., Ohta H., Nojiri H., Motokawa M. Magnetic and Electronic State of Co in LaCoO_3 // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1998. №. 177–181. P. 1375–1376.
98. Xu S., Morimoto Y., Mori K., Kamiyama T., Saitoh T., Nakamura A. Structural Parameters of LaCoO_3 near the Spin State Transition // *J. Phys. Soc. Japan*. 2001. V. 70. №. 11. P. 3296–3299.
99. Radaelli P. G., Cheong S.-W. Structural Phenomena Associated with the Spin-State Transition in LaCoO_3 // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 1-9.
100. Chen C.H., Bouwmeester H.J.M., van Doorn R.H.E., Kruidhof H., Burggraaf A.J. Oxygen permeation of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1997. V. 98. P. 7-13
101. Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stover D., Ahmad-Khanlou A. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting oxides for SOFC cathodes. // *Solid State Ionics* 2000. V. 138. P. 79-90

102. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Patrakeeve M.V., Naumovich E.N., Marques F.M.B. Thermal and chemical induced expansion of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics // J. European Ceramic Society 2003. V. 23. P. 1417-1426
103. Ishigaki T., Yamauchi S., Mizusaki J., Kishio K., Fueki K., Mima Y. Diffusion of Oxide Ion Vacancies in the Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M = Co and Fe) // Annual Report of the Engineering. 1984. V. 43. P. 153–158.
104. Kharton V.V., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Figueiredo F.M., Bashmakov I.A., Marques F.M.B. Mixed electronic and ionic conductivity of $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$ (M = Ga, Cr, Fe or Ni). IV. Effect of preparation method on oxygen transport in $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ // J. Solid State Chem. 2000. V.138. P. 135-148
105. Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Petrov A.N., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and modeling of defect structure of $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. № 9-10. P. 2140-2148.
106. Sitte W., Bucher E., Preis W. Nonstoichiometry and transport properties of strontium-substituted lanthanum cobaltites. // Solid State Ionics. 2002. V. 154-155. P. 517-522.
107. Read M. S.D., Saiful Islam M., Watson G.W., King F., Hancock F.E. Defect chemistry and surface properties of LaCoO_3 // J. Matter. Chem. 2000. V. 10. P. 2298-2305.
108. Ulla M.A., Migone R.A., Petunchi J.O., Lombardo E.A. Surface chemistry and catalytic activity of $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{CoO}_3$ perovskite (M=Sr or Th) 2. Hydrogenation of CO_2 . // J. Catal. 1987. V.105. N 1. P.107-119
109. Dokiya M. SOFC system and technology // Solid State Ionics. 2002. V.152–153. P. 383–392
110. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices structure type of CaBi_2BO_3 // Ark. Kemi. 1949. V. 1. № 54. P. 463-480.
111. E. Capoen Steil M.C., Tancrét N., Nowogrocki G., Boivin J.C., Mairesse G., Vannier R.N., Anne M., Isnard O. [Time resolved in-situ neutron diffraction investigation of the electrochemical reduction of BIMEVOX](#) // Solid State Ionics. 2004. V. 175. P. 419-424.
112. Gopalakrishnan J., Ramanan A., Rao C.N.R., Jefferson D.A., Smith D.J. A homologous series of recurrent intergrowth structures of the type $\text{Bi}_4A_{m+n-2}B_{m+n}\text{O}_{3(m+n)+6}$ formed by oxides of the aurivillius family // [J. Solid State Chemistry](#). 1984. [V. 55. № 1](#). P. 101-105.
113. Коровин Н.В. Электрохимические генераторы. М.: Энергия, 1974. 207 с.;
114. В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, А. М. Скуиди. Топливные элементы, современное состояние и основные научно-технические проблемы. // Электрохимия, 2003. Т.39. №9. С. 1027-1045.
115. Jung-Ho Wee. Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells // J. Power Sources. 2006. V161. pp.1–10.

116. Нейман А.Я. Материалы для водородной энергетики. УрГУ. Курс лекций. Екатеринбург. 2008. 132 с.
117. Yamaji K., Horita T., Sakai N., Negishi H., and Yokokawa H. Non-Reforming SOFC with High Efficiency // Solid Oxide Fuel Cells VI. 2000. V 99. p.1027.
118. Atkinson A., Ramos T., Assessment of ceramic membrane reforming in a solid oxide fuel cell stack // Journal of Power Sources. 2004. V 130. P.129–135.
119. Singhal S.C., Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military application.//Solid State Ionics. 2002. V. 152-153. P. 405-410.
120. Ramanarayanan T. A., Singhal S. C., and Wachsman E. D. High Temperature Ion Conducting Ceramics.// Electrochem. Soc. Interface Summer. 2001. P. 22-27.
121. Nguyen Q. Minh. Review. Solid oxide fuel cell technology – features and applications.// Solid State Ionics. V 174. 2004. P. 71–277.
122. Tietz F., Buchkremer H.-P., Stover D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. // Solid State Ionics. 2002. V. 152– 153. P. 373– 381
123. Yamamoto O. Low temperature electrolytes and catalysts, in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al. Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications. Wiley and Sons, Chichester. England. 2003. P. 1002.
124. Singhal S.C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military application.// Solid State Ionics. 2002. V. 152-153. P. 405-410.
125. <http://www.powerinfo.ru>
126. Bouwmeester H. J.M. Dense ceramic membranes for methane conversion // Catalysis Today. 2003. V.82. P. 41–150.
127. Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, Chem. Lett. (1988) 503.
128. Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe // Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 51.
129. K. Eguchi. Internal reforming, in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., V. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003. P. 1057.
130. J.R. Frade, V.V. Kharton, A. Yaremchenko, E. Naumovich, Methane to syngas conversion Part I. Equilibrium conditions and stability requirements of membrane materials.// Journal of Power Sources. 2004. Vol. 130. P. 77-84.
131. Пальгуйев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН. 1998. 82 с.
132. R. Reijers, W. Haije. Literature review on high temperature proton conducting materials. Electrolyte for fuel cell or mixed conducting membrane for H₂ separation. 2008. 58 p.
133. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2т. Т.2. Санкт-Петербург: издательство СПбГУ. 2010. 1000 с.

134. Iwahara H. High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides // Colomban Ph. (Ed.) Solid, membranes, and Gels-Materials and Devices: Cambridge Univ. Press. 1992. P.190-205.
135. Norby T. Dissolution of Protons in Oxides // Korean J. Ceramics. 1998. V.2. №4. P.128-135.
136. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides // Ann. Rev. Mat. Res. 2003. V.33. P.333-359.
137. Snijkers F.M.M., Buekenhoudt A., Cooymans J., Luyten J.J. Proton conductivity and phase composition in $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ // Scripta Materialia. 2004. V.50. P.655-659.
138. Schober T. Water vapor solubility and impedance of the high temperature proton conductor $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ // Solid State Ionics. 2001. V.145. P.319-324.
139. Davies R.A., Islam M.S., Gale J.D. Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates // Solid State Ionics. 1999. V.126. P.323-335.
140. Kreuer K.D., Adams St., Münch W., Fuchs A., Klock U., Maier J. Proton conducting alkaline earth zirconate and titanates for high drain electrochemical applications // Solid State Ionics. 2001. V.145. P.295-306.
141. Schober T., Bohn H.G. Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ // Solid State Ionics. 2000. V.127. P.351-360.
142. Snijkers F.M.M., Buekenhoudt A., Luyten J.J., Cooymans J., Mertens M. Proton conductivity in perovskite type yttrium doped barium hafnate // Scripta Materialia. 2004. V.51. P.1129-1134.
143. Wang J.-X., Li L.-P., Campbell B.J., Lu Z., Ji Y., Xue Y.-F., Su W.-H. Structure, thermal expansion and transport properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxides // Materials Chemistry and Physics. 2004. V.86. P.150-155.
144. Song S.-J., Wachsman E.D., Rhodes J., Dorris S.E., Balachandran U. Hydrogen permeability of $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05$, $\text{M}=\text{Eu}$, Sm) // Solid State Ionics. 2004. V.167. P.99-105.
145. Арестова Н.В., Горелов В.П. Электропроводность и ионный перенос в перовските $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ // Электрохимия. 1994. Т.30. №8. С.988-990.
146. Шарова Н.В., Горелов В.П. Электропроводность и ионный перенос в твердых электролитах $\text{BaCe}_{0.85}\text{R}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R}=\text{P3Э}$) // Электрохимия. 2003. Т.39. №5. С.513-518.
147. Шарова Н.В. Высокотемпературные протонные твердые электролиты на основе церата бария. Дис. ...канд. хим. наук. Екатеринбург. 1998. 217с.
148. Iwahara H., Yajima T., Uchida H. Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction ($\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$) in BaCeO_3 -based electrolytes // Solid State Ionics. 1994 V.70/71. P.267-271.
149. Liu J.F., Nowick A.S. The incorporation and migration of protons in Nd-doped BaCeO_3 // Solid State Ionics. 1992. V.50. P.131-138.

150. Glöckner R., Islam M.S., Norby T. Protons and other defects in BaCeO₃: a computational study // Solid State Ionics. 1999. V.12. P.145-156.
151. Münch W., Seifert G., Kreuer K.D., Maier J. A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO₃ // Solid State Ionics. 1996. V.86-88. P.647-652.
152. Norby T., Larring Y. Mixed Hydrogen ion-electronic conductors for hydrogen permeable membranes // Solid State Ionics. 2000. V.136-137. P.139-148.
153. Esaka T., Sakaguchi H., Kobayashi S. Hydrogen storage in proton-conductive perovskite-type oxides and their application to nickel-hydrogen batteries // Solid State Ionics. 2004. V.166. P.351-357.
154. Tomita A., Hibino T. Proton conduction at the surface of Y-doped BaCeO₃ and its application to an air/fuel sensor // J. Materials Science. 2004. V.39. P.2493-2497.
155. Matsumoto, H., Kawasaki Y., Ito N., Enoki M. and Ishihara T. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different tri-valent dopants. Electrochem // Solid State Letters. 2007. V 10. P77-80.
156. Barison S., Doubava L., Fabrizio M., Mortalò C. and Boldrini S. BaCe_{1-x-y}Zr_xY_yO_{3-δ} Proton Conductors as Electrolytes for Intermediate Temperature SOFCs // 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne. 2008.
157. Haile S.M., Staneff G. and Ryu K.H. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites: Fuel Cells // J. Mater. Science. 2001. V.36 (5). P.1149-1160.
158. B. Lin, M. Hu, J. Ma, Y. Jiang, S. Tao and G. Meng. Stable, easily sintered BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-d} electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} perovskite cathode // J. Power Sources. 2008. V.183. P.479-484.
159. Azad A.K. and J.T.S. Irvine. Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites Ba(Ce,Zr)_{1-x}Sc_xO₃. // Solid State Ionics. 2007. V.178. P.635-640.
160. Hagenmuller P., Pouchard M., Grenier J.C. Nonstoichiometry in oxides: extended defects in perovskite-related phases // J. Mater. Educ.. 1990. V.12. P.297-324.
161. Ковба Л.М. Кристаллохимия оксидных фаз с блочной структурой и протяженные дефекты // Проблемы кристаллохимии: Сб. науч. трудов. М.: Наука. 1988. С.120-147.
162. Smyth D.M. Defect and ordering in perovskite-related oxides // Ann. Rev. Mater. Sci.. 1985. №5. P.329-357.
163. Yamamura H., Yamada Y., Toshiyuki M., Tooru A. Order-disorder transition of oxygen vacancy in bawnmillerite system // Solid State Ionics. 1998. V.108. P.377-381.
164. Prasanna T.R., Novrotsky A. Energetics of the oxygen vacancy order-disorder transition in Ba₂In₂O₅ // J. Mater. Res. 1993. V.8. № 7. P.1484-1486.
165. Prasanna T.S., Novrotsky A. Energetics of oxygen vacancy order-disorder transition in Ba₂In₂O₅ // J. Mater Res. 1993. V.8. №7. P.1484-1488.

166. Zhang G.B, Smyth D.M. Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity - $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics. 1995. V.82. P.161-172.
167. Goodenough J.B., Ruiz-Diaz J.E., Zhen Y.S. Oxide-ion conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ (M=Ce, Hf, or Zr) // Solid State Ionics. 1990. V.44. P.21-31.
168. Schober T., Friedrich J. The oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: Thermogravimetry of proton uptake // Solid State Ionics. 1998. V.113-115. P.369-375.
169. Fisher C.A.J., Islam M.S. Detect, protons and conductivity in brownmillerite-structured $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics. 1999. V.118. P.355-363.
170. Zhang G.B., Smyth D.M. Protonic conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics. 1995. V.82. P.153-160.
171. Fisher W., Reck G., Schober T. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study // Solid State Ionics. 1999. V.116. P.211-215.
172. Schober T., Friedrich J., Krug F. Phase transformation in the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid atmospheres below 300°C // Solid State Ionics. 1997. V.99. P.9-13.
173. Speakman S.A., Richardson J.W., Mitchell B.J., Mixture S.T. In-situ diffraction study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics. 2002. V.149. P.247-259
174. Schwartz M., Link B. F., Sammells A.F. New Brownmillerite // Solid Electrolytes, . Electrochem. Soc. 1993. 140. L62-L63.
175. Takeda Y., Imanishi N., Kanno R., Mizuno T., Higuchi H., Yamamoto O. Oxide Ion Conductivity in Perovskite Type $\text{Sr}_2\text{ScAlO}_5$ and Related Compounds// Solid State Ionics. 1992. V. 53-56. P.748-753.
176. Schober T. Protonic conduction in $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ // Solid State Ionics. 1998. V.109. P.1-11.
177. Murugaraj P., Kreuer K.D., He T., Schober T., Maier J. High proton conductivity in barium yttrium stannate $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ // Solid State Ionics. 1997. V.98. P.1-6.
178. Jayaraman V., Magrez A., Caldes M., Jobert O., Taulelle F., Rodriguez-Carvajal J., Piffard Y., Brohan L. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Part II: The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$] // Solid State Ionics. 2004. V.170. P.25-32.
179. Norby T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects // Solid State Ionics. 1999. V.125. P. 1-11.
180. T. Kawada and J. Mizusaki, Current electrolytes and catalysts, in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003, p. 987

А2 Лабораторный практикум

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

Факультет химический

Кафедра аналитической химии

РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ ДИСЦИПЛИНЫ

**МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ: ПОЛУЧЕНИЕ И
ПРИМЕНЕНИЕ**

Составители: Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В.

Екатеринбург

2011

ОТ СОСТАВИТЕЛЯ

При изучении специального курса **«Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»** студенты должны научиться планировать процесс получения материала определенного состава, правильно выбирать исходные компоненты и реактивы. В настоящем руководстве описаны лабораторные работы, выполнение которых позволяет студентам получить определенные навыки в проведении синтетического эксперимента и обработке экспериментальных данных. В руководстве описана необходимая аппаратура, используемая при синтезе материалов различными способами и их аттестации, правила ее эксплуатации и порядок измерений. Описанию лабораторных методик предшествует краткое изложение теоретических основ методов получения ультрадисперсных материалов и керамики, облегчающее выполнение конкретных задач.

Выполняя практические работы, студент должен выполнять следующие правила:

1. Ознакомиться с инструкцией по технике безопасности при работе в лаборатории
2. Ознакомиться с описанием конкретной работы, уяснить цель работы и методику ее выполнения.
3. Ознакомиться с описанием аппаратуры, с помощью которой выполняется работа.
4. Приготовить в строгом соответствии с методикой необходимые приборы, материалы, реактивы и посуду.
5. Получить у преподавателя или дежурного лаборанта конкретную задачу и необходимые материалы.
6. По окончании работы выключить оборудование, привести в порядок и сдать рабочее место лаборанту.
7. Оформить и сдать преподавателю отчет о проделанной работе.

1 КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

1.1 Получение ультрадисперсных порошков

Сложнооксидные соединения можно получать в различном виде, например порошков, керамики, поликристаллических таблеток, трубок и ампул, пленок различной толщины и, наконец, монокристаллов различных размеров и качества. В последнее время помимо традиционного твердотельного метода синтеза применяются методы, использующие золь-гель технологию, криотехнологию, синтез под давлением (ударные волны), химическую сборку и методы синтеза, позволяющие получать наноструктурированные и дисперсные материалы. У каждого метода получения материалов свои преимущества и недостатки. Синтез через жидкие прекурсоры и механохимический метод синтеза, например, позволяют получить образцы с частицами меньших размеров, по сравнению с образцами, полученными по стандартной керамической технологии. При использовании метода механоактивации удастся уменьшить временные затраты (на ~ 9 порядков быстрее обычного твердофазного синтеза, контролируемого диффузией). При синтезе через жидкие прекурсоры, кроме того, удастся понизить температуру начала процесса фазообразования примерно на 200°C по сравнению с твердофазным синтезом. Поэтому большое число исследований в области технологии керамических материалов связано с разработкой и применением так называемых “химических методов” получения порошков. Химические методы позволяют повысить однородность продукта за счет смешения компонентов в растворе на молекулярном уровне и сохранение этого уровня (с большими или меньшими успехами) на последних стадиях. Получаемые порошки имеют достаточно высокую удельную поверхность и, как следствие, активны в процессах твердофазного взаимодействия.

Метод соосаждения. Наиболее простым методом, позволяющим получать высокооднородные солевые смеси, является соосаждение практически нерастворимых солей из растворов. Для достижения требуемой дисперсности частиц осаждение следует проводить с высокой скоростью, т. е. при сильном пересыщении, которое достигается смешением исходного раствора с раствором, содержащим ион-осадитель. Очевидно, что этот ион (как правило, разлагаемый при нагревании анион) должен образовывать практически нерастворимые соли со всеми элементами, входящими в целевой продукт. Поскольку произведения растворимости осаждаемых солей, как правило, различаются на несколько порядков, необходимая для получения однородных смесей одновременность осаждения может быть достигнута только при добавлении малых порций исходного раствора к избытку концентрированного раствора осадителя.

Для полного осаждения (особенно на начальных стадиях процесса) необходимо, чтобы значения произведения растворимости осаждаемых солей были очень малы, и показатель pH раствора осадителя можно было контролировать. При этом желательно, чтобы химическая форма осадителя в растворе позволяла ему полностью переходить в газовую фазу при нагревании (в виде кислот или аммонийных солей), в противном случае необходима дополнительная стадия отмывки осадка от избытка осадителя. Наиболее распространены два типа химического осаждения – оксалатный и карбонатный методы.

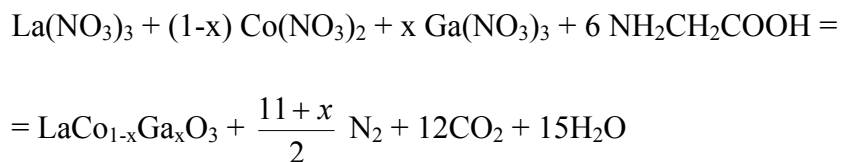
Для осаждения оксалатов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителей – смеси щавелевая кислота – аммиак, щавелевая кислота – триэтиламин, либо избыток насыщенного раствора оксалата аммония при фиксированной кислотности раствора, либо водный раствор диметилноксалата.

Осаждение карбонатов аналогично оксалатам. В качестве осадителя при осаждении карбонатных солей используются избыток гидрокарбоната аммония, избыток карбоната натрия, карбонат тетраметиламмония. Осаждение проводят при $\text{pH} > 8$, создаваемом добавлением раствора аммиака или гидроксида натрия. Однако приходится уделять особое внимание стадии промывки осадка, поскольку примеси щелочных металлов могут изменять свойства получаемых материалов.

Метод сжигания. Метод основан на термообработке смесей необходимых исходных компонентов и «горючего», в качестве которого обычно используют такие органические соединения, которые легко окисляются и не вносят загрязнений в получаемый продукт. В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые разрыхляют исходные компоненты, позволяя получить керамику в мелкодисперсном состоянии. Например, при синтезе допированного галлата лантана состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ по глицин – нитратной технологии и избытку глицина в качестве топлива и комплексоната, промежуточный продукт, полученный при сжигании упаренной исходной смеси при 650°C имеет удельную поверхность $20 \text{ м}^2/\text{г}$, то есть находится в достаточно мелкодисперсном состоянии. Это позволяет получить конечный продукт всего за восемь часов отжига при ступенчатом повышении температуры от 800°C до 1400°C . Аналогичный метод описан применительно к синтезу $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ из нитрата стронция, оксалатониобата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и оксида висмута с добавлением мочевины в качестве топлива. Полученное вещество представляет собой тонкодисперсный порошок с размерами кристаллитов 12-15 нм и удельной поверхностью $13\text{-}3 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от температуры обработки. Стадии обжига обычно предшествует стадия упаривания исходных растворов, в процессе которой происходит смешение исходных компонентов на атомном или молекулярном уровне. При приготовлении многокомпонентных смесей (особенно смесей из различных по

химической природе реагентов) могут возникать трудности с удержанием их в растворимом состоянии. Существуют способы перевода всех или нескольких компонентов таких смесей в комплексные соединения с последующей сушкой и сжиганием полученных полупродуктов.

Например, синтез допированного галлата лантана состава $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ можно проводить по реакции:



«Пепел», полученный после самовоспламенения, необходимо отжечь при температурах 650-1200°C с промежуточными перетираниями, в результате чего получается мелкодисперсный допированный галлат лантана с удельной поверхностью 20 м²/г. Глицин-нитратный метод позволяет значительно снизить температуру и время отжига, необходимые для получения конечного продукта, по сравнению с керамическим методом.

Одним из вариантов метода сжигания можно считать и метод сжигания на целлюлозном носителе. По этому варианту бумажный фильтр или чистая целлюлоза пропитывается раствором, содержащим в растворимом состоянии все необходимые компоненты, высушивается и сжигается, так же как и в методе сжигания. Таким образом удалось получить нанокристаллический $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ с размером частиц 8-35 нм.

Метод Печини. В начале 90-х г.г. XX в. Печини предложил использовать для синтеза неорганических веществ метод, включающий предварительную стадию взаимодействия исходных компонентов в растворе. Как и в глицин-нитратном методе, исходными веществами для синтеза сложного оксида служили нитраты металлов, водные растворы которых смешивали в стехиометрических количествах, и добавляли в полученный раствор органическое вещество, которое должно удовлетворять двум условиям: 1) образовывать комплексные соединения с искомыми металлами; 2) являться органическим топливом. Этим требованиям хорошо удовлетворяет лимонная кислота, винная кислота, глицин. Таким образом, глицин-нитратный метод является фактически частным случаем метода Печини. В классическом случае в синтезе Печини использовалась лимонная кислота.

Синтез Печини также имеет две разновидности.

В первом случае в растворы нитратов добавляют лимонную кислоту, тщательно перемешивают раствор до ее полного растворения, упаривают. Далее, как и в глицин-нитратном способе, происходит воспламенение смеси с образованием пепла, который

отжигают при более высоких температурах, применяя промежуточные перетирания, в результате чего формируется ультрадисперсный порошок сложного оксида.

Во втором случае в раствор нитратов металлов, помимо лимонной кислоты, вводят этиленгликоль. Раствор медленно упаривают до образования резиноподобного прекурсора, который затем подвергают термической обработке. В ходе синтеза металлические ионы и лимонная кислота образуют хелатные комплексы. Хелаты имеют свободные гидроксильные группы, за счет которых происходит полиэтерификация хелатов с многоатомным спиртом (этиленгликолем, например). Вследствие этого достигается равномерное распределение ионов различных металлов в резиноподобном прекурсор, при сжигании которого и последующей термообработке образуется однофазный высокодисперсный сложнооксидный продукт.

Как упоминалось выше, вместо лимонной кислоты можно использовать любое другое органическое топливо, способное образовывать комплексы с металлами. Например, в литературе имеется описание синтеза методом Печини нанокристаллического ниобата лития, где в качестве топлива использована мочевины. В результате синтеза, последней стадией которого был изотермический отжиг при 550°C, в течение двух часов получен однофазный продукт с размерами частиц менее 1 мкм.

Преимущества метода Печини состоят в том, что он позволяет приготовить сложные составы, обеспечивает хорошую однородность через смешение исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, позволяет контролировать стехиометрию в синтезируемых образцах, а также не требует высокой температуры для реализации процесса. Методом Печини обычно получают сложнооксидные материалы с размером частиц порядка сотен нанометров.

1.2 Получение керамических образцов

Приготовление керамики из ультрадисперсных порошков чаще всего производят путем прессования брикетов и их последующего отжига при различных температурно-временных режимах, зависящих от характеристик системы. Прессование исходных брикетов можно проводить различными способами.

Холодное прессование в пресс-формах. В этом случае порошки исходных соединений засыпают в пресс-форму, либо без использования жидких связующих, либо применяя в качестве пластификатора раствор натурального каучука в толуоле, раствор ПВС, этиловый спирт. Общий вид стандартных пресс-форм для получения круглых таблетированных образцов приведен на рисунке 1.1. Внутренний диаметр пресс-формы может варьироваться в пределах от 8-10 до 35-40 мм. Кроме того, встречаются пресс-

формы для изготовления образцов прямоугольной или иной формы, цельные или разборные.

Для приготовления образца на пробку 4 надевается втулка 1. Во втулку 1 насыпается проба необходимого объема. Затем во втулку вставляется пуансон 2. Конструкция помещается на столик пресса пробкой вниз и прессуется до необходимого давления необходимое время (например, около 30 сек при давлении примерно 2-8 тс (тонны силы)).

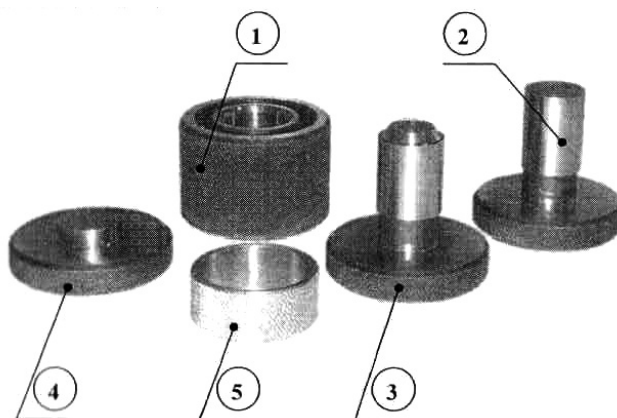


Рисунок 1.1 – Общий вид пресс-форм

После этого конструкция переворачивается пуансоном вниз, пробка 4 снимается с втулки. Сверху на втулку устанавливается кольцо 5 и проба выдавливается внутрь кольца, например, с помощью пресса. Фигурный пуансон 3 применяется для прессования непластичных проб с использованием подложек из другого материала, например, борной кислоты.

Для проведения прессования используют лабораторные гидравлические прессы, например, ПЛГ-12, приведенный на рисунке 1.2.

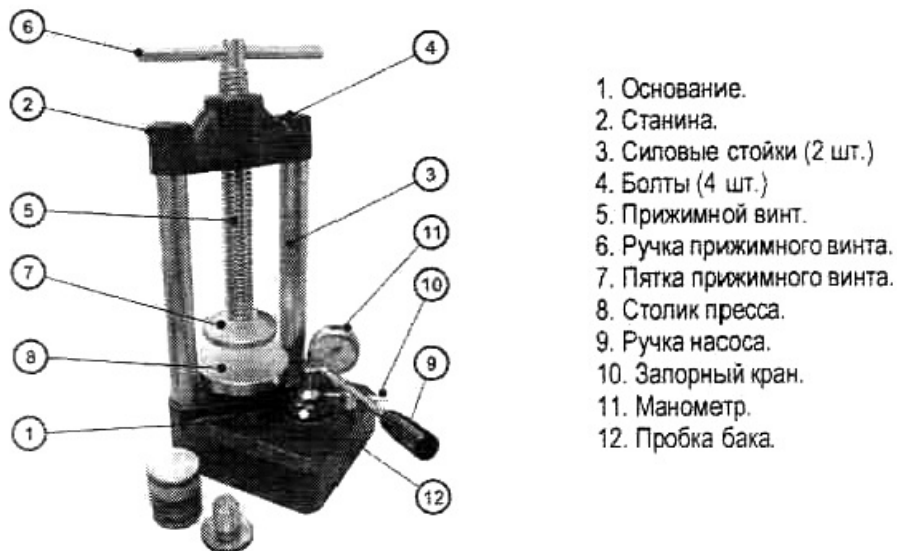


Рисунок 1.2 Внешний вид пресса ПЛГ-2

Общее давление прессования обычно составляет 1-6 тс/см². Слишком высокие значения давления приводят к появлению расслоения заготовок (так называемой перепрессовке).

Изостатическое прессование. Гидростатическое (или изостатическое) прессование осуществляется в резиновых или других эластичных оболочках, находящихся под равномерным (всесторонним) давлением жидкости. Принцип изостатического прессования основан на законе Паскаля, который заключается в следующем: если на жидкость, которая без остатка заполняет закрытый со всех сторон сосуд, в любом месте оказать давление, то это давление распространяется во все стороны равномерно. Метод изостатического прессования позволяет наиболее полно устранить перепады давления и плотности в прессованном полуфабрикате.

Магнитно-импульсное прессование. Принцип магнитно-импульсного прессования (МИП) состоит в электромеханическом преобразовании энергии первичного емкостного накопителя в кинетическую энергию пресс-инструмента, совершающего работу по сжатию порошка. Метод характеризуется мягкими импульсными волнами сжатия в порошках с амплитудой до 2 ГПа (при многократном использовании пресс-инструмента) и длительностью в диапазоне 10-500 мкс. Метод позволяет генерировать и более высокие импульсные давления, порядка 10 ГПа, но при однократном использовании пресс-инструмента.

Мягкие импульсные волны сжатия оказываются весьма эффективным инструментом для уплотнения порошков с размерами частиц < 100 нм. При импульсном сжатии нанопорошков удачно сочетаются одновременные действия следующих существенных факторов.

- Высокое импульсное давление способствует силовому уплотнению наночастиц.
- Влияние большого механического импульса частиц выражается в значительном снижении роли потенциального межчастичного взаимодействия, препятствующего взаимному перемещению наночастиц, что можно рассматривать как повышение подвижности частиц, а на макроуровне - как снижение внутреннего трения. Это позволяет получать прессовки из нанопорошков с более высокой плотностью. Причем роль данного эффекта усиливается при уменьшении среднего размера частиц в порошке.
- Благодаря адиабатичности процесса, мягкое импульсное прессование характеризуется значительным импульсным нагревом сжимаемого порошка, что улучшает его прессуемость и способно стимулировать структурно-фазовые превращения.

- За счет быстротечности импульсного прессования в ряде случаев удается сохранять метастабильные структурно-фазовые состояния порошков, предпочтительные для формируемого объемного наноматериала.

Импульсное прессование порошков может производиться при температурах до 500°C в условиях вакуума после термической дегазации, обеспечивающей удаление адсорбированных веществ с поверхности частиц.

Основные узлы установки: генератор импульсных токов; рама пресса с индукторной системой; блок дегазации; пресс-инструмент; датчики для измерения тока в индукторе, давления прессования и перемещения пресс-инструмента.

Внешний вид пресса приведен на рисунке 1.3.

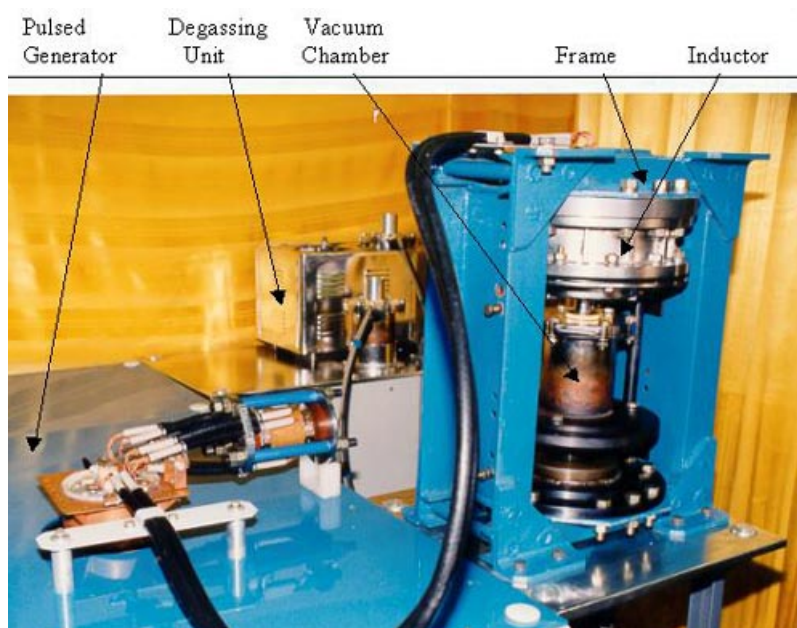


Рисунок 1.3 Внешний вид установки для магнитно-импульсного прессования

Полученные тем или иным методом заготовки отжигают при температурно-временных режимах, необходимых для конкретной системы, затем определяют качество полученной керамики.

ОПИСАНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1
**СИНТЕЗ СЛОЖНООКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫМ
 МЕТОДОМ**

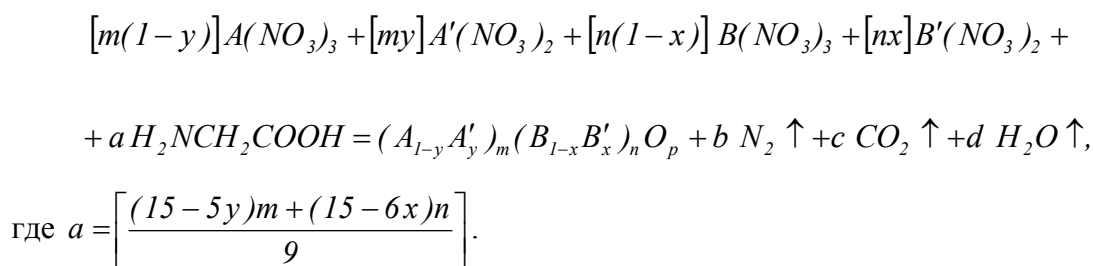
Цель работы: освоение метода получения порошка сложного оксида общего состава $(A_{l-y}A'_y)_m(B_{l-x}B'_x)_nO_p$ с использованием глицин-нитратной технологии.

Реактивы и оборудование

1. Нитраты металлов (конкретные составы задаются преподавателем)
2. Дистиллированная вода
3. Карбонаты, оксиды металлов, либо металлы (например, кобальт или медь)
4. Глицин (H_2NCH_2COOH)
5. Азотная кислота, разбавленная (ос.ч)
6. Фарфоровые чашки
7. Термостойкие стаканы вместимостью 250 мл
8. Корундовые тигли
9. Магнитная мешалка
10. Нагревательная плита
11. Муфельная печь

Ход работы

Для проведения синтеза необходимо провести расчет навесок исходных веществ по следующему уравнению реакции синтеза оксида $(A_{l-y}A'_y)_m(B_{l-x}B'_x)_nO_p$ с учетом заданного преподавателем конкретного состава и количества продукта:



При необходимости, в случае использования в качестве исходных компонентов карбонатов, оксалатов или оксидов металлов, необходимо провести их предварительное высушивание или прокаливание при соответствующих условиях.

Рассчитанные по уравнению реакции навески исходных веществ (нитратов, карбонатов, оксидов, оксалатов) взвесить на аналитических весах с точностью 0.0001 г.

Далее растворить в 100 мл дистиллированной воды (нитраты металлов) или 50-100 мл разбавленной азотной кислоты при нагревании (карбонаты, оксиды, оксалаты, ацетаты), растворы смешать и поместить в стакан вместимостью 250 мл.

В полученный раствор при нагревании добавить рассчитанную из уравнения реакции навеску глицина (H_2NCH_2COOH), тщательно перемешать стеклянной палочкой или с помощью магнитной мешалки.

Полученные растворы выпаривать либо в том же термостойком стакане, либо перенося в фарфоровую чашку, до тех пор, пока не произойдет самовозгорание. Будет получена темного цвета порошкообразная масса.

Далее провести отжиг полученного прекурсора при температуре, определяемой для каждой конкретной системы, исходя из ее химических и термических характеристик (по указанию преподавателя).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

СИНТЕЗ СЛОЖНООКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

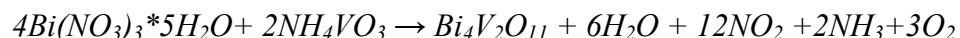
Цель работы: освоение метода соосаждения как одного из растворных способов получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов на примере получения ванадата висмута.

Реактивы и оборудование

1. Нитрат висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
2. Ванадат аммония NH_4VO_3 .
3. Раствор аммиака NH_4OH
4. Дистиллированная вода
5. Термостойкие стаканы вместимостью 300 мл
6. Корундовые тигли
7. Магнитная мешалка
8. Нагревательная плита
9. Муфельная печь

Ход работы

Для проведения синтеза необходимо провести расчет навесок исходных веществ, исходя из следующего уравнения реакции синтеза сложного оксида:



Рассчитанные по уравнению реакции навески исходных веществ взвесить на аналитических весах с точностью 0.0001 г. Навески нитрата висмута и ванадата аммония по отдельности растворить в дистиллированной воде объемом 50-100 мл. При неполном растворении добавить несколько капель концентрированной азотной кислоты. Приготовленные растворы тщательно смешать в стакане вместимостью 300 мл при помощи магнитной мешалки, и постепенно прибавлять осадитель – раствор аммиака. При добавлении осадителя контролировать значение pH раствора. Оптимальное значение pH для ванадатов 11 –12, при этом осаждаются все компоненты реакционной смеси. После достижения нужного значения pH осадок отстаивать в течение 30 минут, далее высушить на плите до удаления влаги, и провести окончательную термическую обработку в течение 4-5 часов при температурах 500 и 700°C.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Цель работы: освоение методов получения керамических образцов и определения плотности полученной керамики.

Реактивы и оборудование

1. Ультрадисперсные порошки сложнооксидных материалов
2. Пресс гидравлический лабораторный с набором пресс-форм
3. Муфельная печь
4. Аналитические весы
5. Термостат
6. Набор пикнометров вместимостью 2-5 мл
7. Раствор поливинилового спирта (ПВС) 5%
8. Этиловый спирт

Ход работы

1. Свежеперетертый порошок сложного оксида поместить в отверстие пресс-формы, смешав при необходимости с несколькими каплями ПВС, выполняя последовательность

операций, описанную в разделе 1.2. Конструкцию поместить на столик прессы ПЛГ-12 пробкой вниз и произвести прессование при давлении $1-6 \text{ тс/см}^2$ в зависимости от природы объекта. Аккуратно достать заготовку из пресс-формы, поместить на корундовую подложку, или подложку из огнеупорного кирпича и поместить в муфельную печь. Провести отжиг брикета в температурно-временном режиме, требуемом для конкретной системы и заданном преподавателем. Примеры температурно-временных режимов приведены в таблице 1.

Таблица 1 Режим спекания брикетов

Состав	Режим спекания
$\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$	$800^\circ\text{C} - 5 \text{ час.}$
$\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5,5-\delta}$	$1200^\circ\text{C} - 15 \text{ час.}$
$\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$	$1500^\circ\text{C} - 5 \text{ час.}$ $1600^\circ\text{C} - 10 \text{ час}$
$(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	$1500^\circ\text{C} - 5 \text{ час.}$ $1600^\circ\text{C} - 10 \text{ час}$

2. Для оценки плотности полученной керамики необходимо использовать отношение объемной плотности, полученной гидростатическим взвешиванием и рентгеновской, либо пикнометрической плотности образцов (в зависимости от задачи, поставленной преподавателем).

$$P = \frac{\rho_o}{\rho_{\text{пикн}}}, P = \frac{\rho_o}{\rho_{\text{рент}}} \quad (1)$$

Кроме того, можно рассчитать коэффициент полной пористости, т.е. отношение объема взаимосвязанных и изолированных пустотных каналов к общему объему образца по формуле

$$П = (1 - \rho_o / \rho_{\text{пикн}}) * 100\% \quad (2),$$

где П - полная пористость керамики;

ρ_o - объёмная плотность;

$\rho_{\text{пикн.}}$ - пикнометрическая плотность.

2.1. Значение теоретической (рентгеновской) плотности следует рассчитывать из данных рентгеновского анализа по формуле:

$$\rho = 1.66 \cdot M \cdot Z / V, \text{ г/см}^3 \quad (3)$$

где M - молекулярная масса,

V - объем элементарной ячейки \AA^3 ,

1.66 - численный коэффициент, появляющийся при переходе от атомных единиц массы к граммам,

Z - число формульных единиц

2.2. Денситометрический анализ проводится для измерения пикнометрической плотности образцов с использованием в качестве рабочей жидкости этилового спирта.

Тщательно промытые и просушенные пикнометры сполоснуть этиловым спиртом и просушить при $70-80^\circ\text{C}$. Затем взвесить с пробкой с точностью до 0.0002 г. Этиловый спирт залить в пикнометры чуть выше метки. Пикнометры термостатировать при $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в течение 1-1.5 часов. После этого жидкость довести до метки с помощью капилляра, пикнометры закрыть крышками и взвесить. На основании полученных данных определить вес этилового спирта в объеме пикнометра при 20°C .

Высушенный пикнометр наполнить примерно на одну треть объема тщательно перетертым в этиловом спирте и просушенным порошком исследуемого вещества. Пикнометр вместе с порошком взвесить до постоянной массы, залить этиловым спиртом выше метки и термостатировать при $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в течение 1-1.5 часа. Последующие операции подобны проводимым при определении объема пикнометра. Измерения проводить в двух параллелях.

Плотность рассчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{тв}} \cdot \rho_{\text{ж}}}{m_{\text{ж}} + m_{\text{тв}} - m_{\text{тв.ж.}}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{тв}}$ - масса порошка;

$m_{\text{ж}}, \rho_{\text{ж}}$ - масса и плотность пикнометрической жидкости (спирта);

$m_{\text{тв.ж.}}$ - масса порошка с пикнометрической жидкостью (со спиртом).

2.3. Для определения объемной плотности спеченных брикетов их необходимо взвешивать гидростатически, определяя массу образца, погруженного в дистиллированную воду.

Для определения объемной плотности образцы в виде таблеток высушить в сушильном шкафу при температуре $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы с погрешностью до 0.001 г. К образцу прикрепить тонкую проволоку, подвесить его к крюку коромысла аналитических весов и определить массу (M_1). Определить массу проволоки (M_2). Образец покрыть тонким слоем лака. Взвесить его вместе с проволочкой (M_3). Затем взвесить образец в дистиллированной воде (M_4). Для этого образец должен быть погружен в стакан с жидкостью под уровень последней и не должен касаться стенок и дна стакана в момент взвешивания. Уровень жидкости в стакане в момент достижения равновесия должен быть приведен к одной и той же отметке для всех образцов. Определить массу образца, помещенного в жидкость с подвеской.

Объемную плотность образца рассчитать по формуле:

$$\rho_0 = \frac{(M_1 - M_2) * \rho_{\text{в}} \rho_{\text{л}}}{[(M_3 - M_4) * \rho_{\text{л}} - (M_3 - M_1) \rho_{\text{в}}]}, \quad (5)$$

где ρ_0 – объемная плотность, г/см^3 ;

M_1 – масса сухого образца с проволокой, г;

M_2 – масса проволоки, г;

M_3 – масса образца с лаком, г;

M_4 – масса образца с лаком в воде, г;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, г/см^3 , $\rho_{\text{в}} = 1 \text{ г/см}^3$

$\rho_{\text{л}}$ – плотность лака, г/см^3 , $\rho_{\text{л}} = 0.97 \text{ г/см}^3$

ЛИТЕРАТУРА

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х частях. Ч. 1. Пер. с англ. М.: Мир. 1988. 896 с.
2. Руководство по препаративной неорганической химии. // Под ред. Брауэра Г. М.:Наука, 1956. 869с.
3. Рао Ч. Н. Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука. 1990. 520 с.
4. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат. 1975. 269 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Б1. Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
АТМОСФЕРЫ ОТ ВЫБРОСОВ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие по специальному курсу

«Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов
токсичных веществ»

Составители:

Ю.В. Емельянова, Н.А. Кочетова, Е.С. Буянова

Екатеринбург

2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 Атмосфера и источники ее загрязнения

2 Методы очистки газов от токсичных веществ

3 Общие закономерности гетерогенного катализа

3.1 Методы измерения каталитической активности

3.2 Общая характеристика и особенности кинетики

3.3 Каталитическое окисление

3.4 Основные характеристики и методы получения катализаторов

ЛИТЕРАТУРА

ПРЕДИСЛОВИЕ

Атмосфера является одной из важнейших составных частей природной среды нашей планеты. Нарушение множества сбалансированных связей между частями природного комплекса: атмосферой, гидросферой, литосферой, приводит к локальным и глобальным изменениям круговорота веществ, энергии. Это ставит под угрозу нормальное функционирование биосферы. Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ с использованием катализаторов является одним из современных направлений технологии и науки.

В настоящем пособии кратко представлена общая характеристика атмосферы и причины ее загрязнения, некоторые особенности гетерогенного катализа в применении к процессам окисления углеводородов.

Пособие разработано в рамках специального курса «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ» и предназначено для студентов, специализирующихся в области химии твердого тела, неорганического материаловедения, физической химии.

1 АТМОСФЕРА И ИСТОЧНИКИ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Загрязнение атмосферного воздуха является одной из основных экологических проблем. Воздух – главнейший природный ресурс. Атмосфера является определяющим условием жизни на планете. Известно, что человек может прожить без пищи – 5 мес, без воды – 5 сут, а без воздуха – меньше 5 мин. Качество атмосферы определяет жизнь и здоровье людей, существование растительного и животного мира.

В слое толщиной 5.5 км сосредоточена $\frac{1}{2}$ массы всей атмосферы, а в слое 40 км – 99 % всей массы атмосферы. Нижняя часть атмосферы (приблизительно 15 км) – тропосфера. В ней наблюдается интенсивное турбулентное перемешивание, дуют ветры и, таким образом, температура резко уменьшается с высотой (на 1 км приблизительно 6°C). На высоте приблизительно 55 км она минимальна – 3°C и далее идет интенсивный рост температуры. Состав воздуха составляют, в основном: N_2 – 79 %, O_2 – 20-21 %, и незначительное количество CO_2 , инертных газов, водорода.

Одной из важнейших экологических проблем в большинстве стран является загрязнение воздуха. Город с населением 1 млн. человек выбрасывает ежегодно в атмосферу 10 млн. т водяного пара, 2 млн. т газов (SO_2 , CO_2 , NO_2 и т.д.), примерно 20 тыс. т пыли и 150 т тяжелых металлов (Pb, Zn, Cd и т.д.). По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) в 90-е годы в 27-ми из 54-х обследованных стран концентрация SO_2 превысила стандартные нормы (40 – 60 мкг/дм³). Список городов с повышенным загрязнением воздуха открывает Милан, далее Тегеран, Сеул, Рио-де-Жанейро, Париж, Пекин, Мадрид.

Главными источниками антропогенного загрязнения атмосферы являются транспорт, промышленность и теплоэнергетика, а также животноводческие комплексы. По количеству выбрасываемых вредных веществ техногенные источники вполне сопоставимы с природными. Наибольшее количество выбросов образуется при сжигании различных видов топлива, в их состав входят макро- и микрокомпоненты. Считается, что часть из них имеет относительно невысокую склонность к накоплению в атмосфере: CO_2 , CO, SO_2 , NO_x . Другие, такие как углеводороды (включая канцерогенные), тяжелые металлы и их соединения, способны к накоплению в атмосфере и других средах. Значительное количество перерабатываемых промышленностью тяжелых металлов рассеивается в атмосфере в составе техногенных пылей. Эти пыли возникают как в процессе переработки, изготовления изделий, так и при их эксплуатации. Например, предприятия черной металлургии выбрасывают пыль, содержащую металлы, оксиды серы, угарный газ. В выбросах агломерационных фабрик содержатся пыль и SO_2 . В выбросах предприятий цветной металлургии содержатся металлы, SO_2 , фтористые газы.

Машиностроительные предприятия выбрасывают в атмосферу различные углеводороды, пары растворителей, пыль, цианистые соединения, аммиак, оксиды серы, азота, углерода. Предприятия химической отрасли выбрасывают помимо пыли, содержащей разные органические и неорганические вещества, также газы: SO_2 , CO_2 , CO , HF , HCl , SF_4 , H_2S , NH_3 и др. Тепловые электростанции загрязняют атмосферу золами, содержащими металлы, иногда с уровнем радиации, превышающим фоновый, значительное количество оксидов серы, азота, углерода. В выхлопных газах автотранспорта и других устройств, использующих двигатели внутреннего сгорания, содержится порядка 200 вредных веществ.

Из антропогенных источников поступления CO_2 в атмосферу основной вклад дают предприятия энергетики, работающие на ископаемом топливе, транспортные средства и собственно население. Например, воздушный лайнер за 7 ч полета сжигает около 35 т O_2 , легковой автомобиль сжигает 1 т O_2 , каждые 1,5 тыс. км пробега. Примерно такое же количество CO_2 выбрасывается в атмосферу. В спокойном состоянии человек пропускает через легкие 10 – 11 тыс. дм^3 воздуха в сутки, тогда как при физических нагрузках и повышении температуры воздуха потребность в кислороде может возрасти в 3 – 6 раз. Соответственно население планеты выделяет в год более 6 млрд. т CO_2 . С учетом домашних животных эта цифра, по меньшей мере, удвоится. Тем самым чисто биологический вклад в увеличение содержания CO_2 в атмосфере оказывается соизмеримым с промышленным выбросом углекислого газа.

Основным показателем, характеризующим состояние атмосферы, является концентрация вредных веществ и ее соотношение с ПДК или нормативы предельно допустимых выбросов (ПДВ). Предельно допустимая концентрация (ПДК) – это максимально допустимая масса вредного вещества в единице объема (мг/м^3), которая при периодическом или постоянном воздействии на организм человека, животных, растений не вызывает никаких отклонений в нормальном функционировании на протяжении жизни настоящего и последующих поколений. ПДВ определяются на основе ПДК с учетом рассеивания выбросов и наложения их на фоновое загрязнение.

Границей относительно безопасных уровней атмосферного загрязнения для детей является суммарное загрязнение до 4.2 ПДК; для взрослых – 4.5 ПДК. Таким образом, в сфере материального производства эффективными будут только те системы технологических и санитарно-технических мероприятий, которые обеспечат снижение уровня загрязнения до четырех ПДК. В жилой зоне уровень загрязнения не должен превышать ПДК.

Все направления защиты воздушного бассейна объединяются в четыре группы:

1) санитарно-технические мероприятия – сооружения сверхвысоких дымовых труб; установка газопылеочистного оборудования; герметизация технологического и транспортного оборудования;

2) технологические мероприятия – создание малоотходных и безотходных технологий. Реальная экономика – это высокие технологии;

3) планировочные мероприятия – создание санитарно-защитных зон; оптимальное расположение промышленных предприятий с учетом розы ветров; расположение промышленных предприятий за городской чертой; озеленение территории промышленных предприятий и городов;

4) контрольно-запретительные мероприятия – установление ПДК и ПДВ загрязнителей; запрещение производства отдельных токсичных веществ (ДДТ); автоматизированный контроль за выбросами.

2 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

С отходящими газами в атмосферу поступают твердые, жидкие, паро- и газообразные неорганические и органические вещества, поэтому по агрегатному состоянию загрязнения подразделяют на твердые, жидкие, газообразные и смешанные. Отходящие газы промышленности, содержащие взвешенные твердые или жидкие частицы, представляют собой двухфазные системы. Сплошной фазой в системе являются газы, а дисперсной – твердые частицы или капельки жидкости. Такие аэродисперсные системы называют аэрозолями, которые разделяют на пыли, дымы и туманы. Пыли содержат твердые частицы размером от 5 до 50 мкм, а дымы – от 0.1 до 5 мкм. Туманы состоят из капелек жидкости размером 0.3 – 5 мкм и образуются в результате конденсации паров или при распылении жидкости в газе.

Для обезвреживания аэрозолей (пылей и туманов) используют сухие, мокрые и электрические методы. Кроме того, аппараты отличаются друг от друга как по конструкции, так и по принципу осаждения взвешенных частиц. В основе работы сухих аппаратов лежат гравитационные, инерционные и центробежные механизмы осаждения или фильтрационные механизмы. В мокрых пылеуловителях осуществляется контакт запыленных газов с жидкостью. При этом осаждение происходит на капли, на поверхность газовых пузырей или на пленку жидкости. В электрофильтрах отделение заряженных частиц аэрозоля происходит на осадительных электродах. Выбор метода и аппарата для улавливания аэрозолей в первую очередь зависит от их дисперсного состава:

Для обезвреживания отходящих газов от газообразных и парообразных токсичных веществ применяют следующие методы: абсорбции (физической и хемосорбции), адсорбции, каталитические, термические, конденсации и компримирования.

1. Абсорбционный метод с физической или хемосорбцией. В этом случае в качестве поглощающего вещества используют жидкости (воду, органические растворители - для физической абсорбции; растворы солей, щелочей, органические вещества, суспензии различных веществ, взаимодействующие с извлекаемым компонентом – хемосорбции). Абсорбционные методы подразделяют по следующим признакам: 1) по абсорбируемому компоненту; 2) по типу применяемого абсорбента; 3) по характеру процесса — с циркуляцией и без циркуляции газа; 4) по использованию абсорбента - с регенерацией и возвращением его в цикл (циклические) и без регенерации (не циклические); 5) по использованию улавливаемых компонентов — с рекуперацией и без рекуперации; 6) по типу рекуперированного продукта; 7) по организации процесса - периодические и непрерывные; 8) по конструктивным типам абсорбционной аппаратуры.

2. Адсорбционный метод с использованием твердых пористых поглотителей. Процессы проводят в периодическом или непрерывном режиме. Применение метода ограничивается невозможностью применения к запыленным газам, хотя достигаемая степень очистки может быть очень высокой. Также существуют регенеративные и нерегенеративные способы реализации. Десорбция поглощенных примесей может быть реализована термическим путем с отдувкой горячим воздухом, паром, инертным газом. Может быть использована вытеснительная десорбция, десорбция снижением давления или вакуумная десорбция.

3. Термический метод. Основан на прямом сжигании в печах или факельных горелках легкоокисляемых (горючих) токсичных веществ. Метод прост в реализации и универсален. Однако при сжигании низко концентрированных газов требует дополнительного расхода топлива. Кроме того, в ряде случаев в процессе сжигания могут возникать вторичные загрязнители атмосферы, обезвреживание которых требует дополнительных мер.

4. Термохимический метод. Метод высокотемпературного обезвреживания токсичных веществ с использованием вводимых в зону реакции твердых жидких или газообразных реагентов. Требуется создания и поддержания заданной температуры, что делает его энергоемким, необходима организация транспортировки, хранения, организации дозированной подачи в зону очистки реагентов. В процессе очистки могут возникать продукты реакции, твердые отходы, которые необходимо улавливать и утилизировать.

5. Каталитический метод. Основан на химических превращениях токсичных компонентов в нетоксичные на поверхности твердых катализаторов. Требует поддержания оптимальной температуры в реакторе. Процесс может осуществляться в непрерывном и периодическом режиме, при необходимости регенерации катализатора. Очистке могут быть подвержены газы, освобожденные от пыли и не содержащие каталитических ядов. Путем комбинирования различных катализаторов и варьирования условий может осуществляться комплексная очистка газов. В зону очистки также могут подаваться химические реагенты.

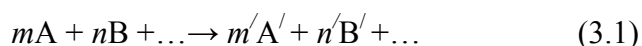
6. Конденсационные методы. В основе метода конденсации лежит явление уменьшения давления насыщенного пара растворителя при понижении температуры. Смесь паров растворителя с воздухом предварительно охлаждают в теплообменнике, а затем конденсируют. Достоинствами метода являются простота аппаратного оформления и эксплуатации рекуперационной установки. Однако проведение процесса очистки паровоздушных смесей методом конденсации сильно осложнено, поскольку содержание паров летучих растворителей в этих смесях обычно превышает нижний предел их взрываемости. К недостаткам метода относятся также высокие расходы холодильного агента и электроэнергии и низкий процент конденсации паров.

Метод компримирования базируется на том же явлении, что и метод конденсации, но применительно к парам растворителей, находящимся под избыточным давлением. Однако метод компримирования более сложен в аппаратном оформлении, так как в схеме улавливания паров растворителей необходим компримирующий агрегат. Кроме того, он сохраняет все недостатки, присущие методу конденсации, и не обеспечивает возможность улавливания паров летучих растворителей при их низких концентрациях.

Следует отметить, что сложный химический состав выбросов и высокие концентрации токсичных компонентов заранее определяют многоступенчатые схемы очистки, представляющие собой комбинацию разных методов.

3 ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Скорость каталитической реакции



определяется кинетическим уравнением, учитывающим изменение концентраций реагирующих веществ c_i в единицу времени (обычно, моль/с) в единице реакционного пространства

$$r = dc/dt = kf(c_a, c_b, \dots, c_A', c_B') \quad (3.2)$$

где k – константа скорости, f – некая функция концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции.

При малых концентрациях реагентов и отсутствии отравляющего действия продуктов реакции кинетика реакции описывается степенным уравнением:

$$r = kp_A^m p_B^n \quad (3.3)$$

В гомогенном катализе скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора c_k

$$r = k'f c_k (c_a, c_b, \dots, c_A', c_B') \quad (3.4)$$

В гетерогенном катализе подобная пропорциональность встречается реже. Соотношение (3.4) может быть неприменимо, когда гетерогенно-каталитическая реакция осложнена явлениями тепло- и массопереноса, в случае неоднородной поверхности, в гетерогенно-гомогенном катализе.

Две основные характеристики катализатора – активность и селективность. Чаще всего каталитической активностью называют скорость реакции, отнесенную к единице массы катализатора m

$$A_m = 1/m \times dp/dt = r/m \quad (3.5)$$

или к единице объема катализатора V_k

$$r_v = 1/V_k \times dp/dt = r/V_k \quad (3.6)$$

Позже активность стали относить к 1м^2 поверхности (S) и называли эту величину удельной каталитической активностью (УКА).

$$r_s = 1/S \times dp/dt = r/S \quad (3.7)$$

Одной из важнейших характеристик протекания химической реакции является степень превращения, или конверсия (X). Она выражает долю в процентах образующегося продукта реакции по отношению к исходному веществу (реагент).

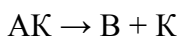
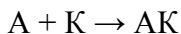
Зависимость константы скорости каталитической реакции, как и некаталитической, от температуры подчиняется уравнению Аррениуса

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (3.8)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель или частотный фактор, E – энергия активации в кДж/моль. Энергия активации каталитической реакции, как правило, меньше, чем не каталитической. Энергию активации можно определить как тот избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной T , которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию. Изображенная на рис. 3.1.(в) схема соответствует стадийному механизму катализа, когда одностадийная реакция рис. 3.1.(а)



заменяется совокупностью стадий, в простейшем случае это



где K – катализатор.

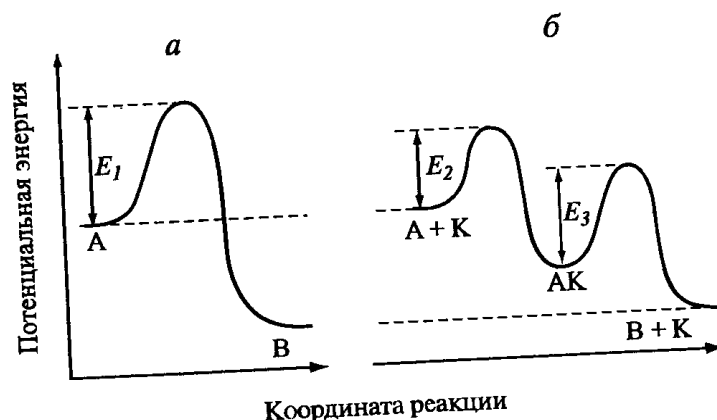


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма реакции $A \rightarrow B$

3.1 Методы измерения каталитической активности

Для определения каталитической активности необходимо измерить скорость реакции в заданных условиях при отсутствии диффузионных искажений. Эти измерения обычно проводят при одинаковой и постоянной температуре в реакторе.

Методы, используемые для измерения каталитической активности, можно разбить на две группы: 1) статические, осуществляемые в закрытых системах, 2) проточные, реализуемые в открытых системах.

Статические методы.

Статический реактор заполняют реакционной смесью и катализатором, далее измеряют изменение состава смеси в реакторе. Если при реакции изменяется число молей

или образуются легко конденсирующиеся вещества, удобно измерять изменение давления с помощью манометра. Непрерывный анализ смеси продуктов реакции проводят с помощью измерения теплопроводности, электропроводности. Изучают также скорость реакции методом отбора малых проб смеси и последующего их анализа с помощью хроматографа, масс-спектрометра или химического анализа. Для уменьшения влияния внешней диффузии в статическом реакторе применяют циркуляцию газовой фазы или различного рода мешалки в жидкофазном реакторе. Если каталитический процесс не осложнен явлениями диффузии и теплопередачи, то определение кинетических параметров производят в такой же последовательности, как и для гомогенной реакции:

- 1) При постоянном объеме изучают зависимость p или c от времени, $p(t)$ или $c(t)$, и строят кинетическую кривую;
- 2) По линейной анаморфозе кинетической кривой или по ее дифференцированию определяют константу скорости k ;
- 3) По зависимости константы скорости реакции от давления $r(p)$ или концентрации $r(c)$ определяют кинетический порядок n ;
- 4) По зависимости константы скорости реакции от температуры $k(T)$ (в координатах уравнения Аррениуса $\lg k - 1/T$) вычисляют энергию активации E_a .

Статические реакторы обычно просты по устройству и позволяют обходиться небольшими порциями реакционной смеси. При отсутствии диффузионных осложнений катализатор может находиться в любом виде – порошка, таблетки, пластинки или проволоки. Основной недостаток статического реактора – проведение реакции в нестационарном режиме. Если состав поверхности катализатора меняется при изменении состава реакционной смеси, измерения в статическом реакторе дадут неправильные значения кинетических параметров.

Измерение в проточном реакторе.

В реакторе смесь проходит с постоянной скоростью через трубку, заполненную катализатором. Состав смеси меняется по длине катализатора из-за протекания реакции и из-за продольного перемешивания, но в каждом данном сечении трубки состав смеси постоянен и в первом приближении устанавливается стационарный состав катализатора. При изучении кинетики в проточном реакторе рассматривают изменение концентрации в зависимости от координаты по длине реактора. Анализ продуктов происходит на выходе из реактора. Прохождение реагентов через слой катализатора характеризуется объемной скоростью u_v , равной отношению объема смеси, входящей в реактор в единицу времени V_0 (см³/ч), к объему катализатора (V_k , см³) и имеющей размерность обратного времени (обычно, ч⁻¹):

$$u_v = V_0 / V_k = l / \tau \quad (3.10)$$

Величину τ называют временем контакта.

Существует два крайних варианта проточных реакторов: реакторы идеального вытеснения и реакторы полного смешения.

Реакторы идеального вытеснения.

В реакторе идеального вытеснения (реактор типа поршня), рис.3.2, отсутствует продольное перемешивание и в каждом сечении, перпендикулярном потоку реагентов, после некоторого начального периода устанавливается стационарный состав реагентов, соответствующий только протеканию каталитической реакции $(\partial c / \partial t)_z = u_v (\partial c / \partial z)_z = \text{const}$.

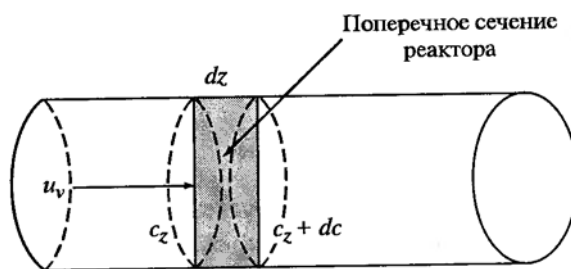


Рис.3.2. Схема реакционной зоны реактора идеального вытеснения (u_v - объемная скорость реагента, c_z - концентрация реагента на расстоянии z от начала слоя катализатора.)

Основные осложнения в применении реактора идеального вытеснения связаны с тепло- и массопереносом (диффузией). На распределение скоростей потока в пустой трубке влияет вязкостное торможение вблизи стенки реактора (ламинарный или турбулентный поток). В присутствии катализатора этот эффект смягчается и распределение скоростей потока по диаметру реактора становится более однородным, но всегда остается пристеночный эффект. Измерения каталитической активности необходимо проводить в условиях, когда изменение линейной скорости при постоянном τ не влияет на скорость реакции. Считается, что режим идеального вытеснения справедлив, если диаметр трубки по крайней мере в 30 раз больше размера зерен катализатора, хотя на практике осуществить это трудно.

Режим, близкий к идеальному вытеснению, удалось получить в реакторе, схема которого показана на рис.3.3. В сечении такого реактора располагается лишь одно зерно, а по длине реактора – несколько зерен. Переменяя зерна катализатора зернами инертного материала, можно получить перемешивание, изотермичность и идеальное вытеснение.

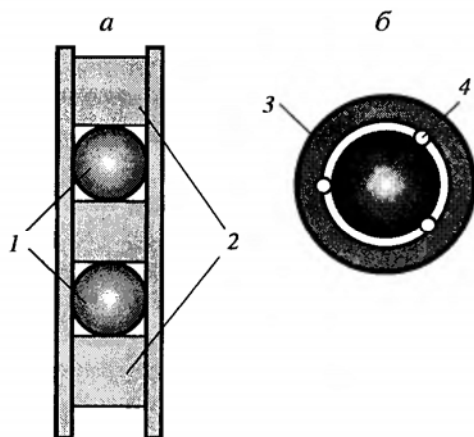


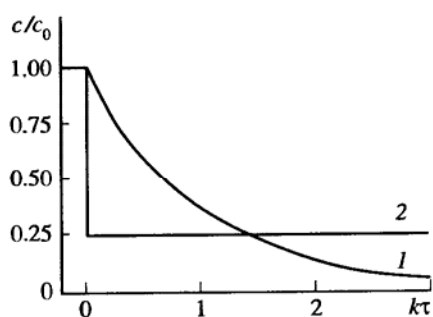
Рис. 3.3. Схема однорядного реактора (а) и его поперечный разрез (б)

1 – катализатор, 2 – разбавитель, 3 – стенка трубки, 4 – направляющая проволока

Реакторы полного смешения.

Проточный метод в этом режиме свободен от указанных недостатков. В таком варианте состав реакционной смеси во всем объеме реактора практически одинаков и равен составу смеси, выходящей из реактора. На рис. 3.4 показано изменение концентрации реагирующего вещества по длине реактора идеального вытеснения (кривая 1) и полного смешения (кривая 2) для реакции первого порядка.

Рис. 3.4. Изменение концентрации реагирующего вещества в реакторах идеального вытеснения (1) и полного смешения (2) для реакции первого порядка



Только при очень низких давлениях требуемая полнота смешения может быть достигнута путем диффузии.

Обычно приходится применять принудительную циркуляцию с помощью поршневых или лопастных электромагнитных насосов, сильфонных, мембранных и т.п. Реакционная смесь циркулирует в контуре, включающем реактор, подогреватель

(холодильник), циркуляционный насос и ротаметр. Интенсивность циркуляции во много раз превосходит объем свежей реакционной смеси, вводимой в реактор. Благодаря этому изменение степени превращения при прохождении через реактор составляет очень малую величину и состав реакционной смеси во всем контуре приблизительно постоянен, хотя может сильно отличаться от состава исходно смеси.

Определяется также состав исходно реакционной смеси, выходящей из реакционного контура. Скорость реакции вычисляется из уменьшения количества исходных веществ или уменьшения количества продуктов в потоке, выходящем из циркуляционного контура, по сравнению с входящей реакционной смесью.

Исследование каталитической активности в условиях, близких к полному смешению, представляет существенные преимущества. К их числу следует отнести легкость достижения постоянства температуры в реакторе, даже для реакций со значительным тепловым эффектом, благодаря интенсивной циркуляции и соответственно малому изменению степени превращения в слое катализатора.

Высокая линейная скорость реакционной смеси облегчает устранение искажений, связанных с переносом вещества к наружной поверхности зерен катализатора. Искажения, связанные с переносом внутри зерен, сохраняются, и их снятие требует уменьшения размера зерен катализатора при испытании.

Важно, что при интенсивной циркуляции наблюдаемая скорость реакции не зависит от неравномерности прохождения реакционной смеси по сечению реактора. Это позволяет производить измерения активности отдельных зерен катализатора, а также псевдооживленного слоя, в котором может иметь место значительный проскок газа в виде пузырей.

Проточный метод с принудительной циркуляцией не может применяться в тех случаях, когда возможны какие-либо химические превращения реакционной смеси вне реактора в пределах циркуляционного контура или конденсация в нем каких-либо продуктов. Для устранения последней циркуляционный контур часто приходится поддерживать при повышенной температуре.

Импульсные методы

Для исследования катализаторов в последнее время нашли применение импульсные методы. Первоначально они использовались для быстрых предварительных испытаний каталитических свойств, а затем для исследования кинетики при

нестационарных состояниях катализатора. Для последней цели полезна методика Веняминова-Щукина. В ней используется реактор полного смешения с виброожиженным слоем катализатора, включенный в импульсную микрокаталитическую установку. Исследование проводится в микрореакторе с небольшим количеством катализатора. В качестве газа-носителя применяются инертные газы или один из газообразных компонентов исследуемой реакции. Остальные компоненты вводятся периодически в поток газа-носителя и, пройдя слой катализатора, поступают в хроматографическую колонку, на которой происходит разделение продуктов и непрореагировавших компонентов реакционной смеси.

Метод позволяет за короткий срок оценить относительную активность и селективность большого числа катализаторов при варьировании температуры и в небольших пределах времени контакта. Однако, импульсное введение компонентов реакционной смеси исключает возможность достижения стационарного состояния катализатора. Измеренная таким способом активность может в несколько раз отличаться от стационарной активности исследуемых катализаторов.

3.2 Общая характеристика и особенности кинетики

В каталитических реакциях, протекающих на поверхности твердого катализатора, можно выделить пять основных стадий:

- 1) диффузия вещества к поверхности катализатора;
- 2) обратимая адсорбция вещества;
- 3) реакция на поверхности, в адсорбционном слое;
- 4) обратимая десорбция продуктов с поверхности;
- 5) диффузия продуктов реакции от поверхности в объем.

Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий.

Если не рассматривать диффузию и считать, что равновесие адсорбция ↔ десорбция устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры.

Механизм действия разных твердых катализаторов различен. Единой теории

подбора катализаторов (предвидения каталитического действия веществ) пока не существует. Как в катализе, так и в некаталитической кинетике в большинстве случаев не удается предварительно вычислить каталитическую активность (реакционную способность) из-за незнания констант элементарных стадий. И там, и здесь для практических целей пользуются различными корреляциями каталитической активности или реакционной способности с химическими или физическими свойствами вещества. В катализе наиболее плодотворны представления, учитывающие химическое соответствие катализатора и катализируемой реакции.

Положение элемента в Периодической системе, т.е. строение электронных оболочек атомов и ионов, в конечном счете, определяет все основные химические и ряд физических свойств вещества. Поэтому сопоставление каталитической активности твердых тел с положением в Периодической системе элементов, их образующих, привело к выявлению ряда закономерностей подбора катализаторов.

Для общей ориентации в подборе катализаторов полезна классификация каталитических процессов по механизму действия катализаторов. Согласно Рогинскому, каталитические реакции можно разделить на два больших класса: окислительно-восстановительные (одноэлектронные) и кислотно-основные (ионные).

К первому классу относят процессы, связанные с переходом электронов: окисление, восстановление, гидрирование, дегидрирование, разложение кислородсодержащих соединений. Типичными катализаторами для них являются металлы и полупроводники, т.е. вещества, обладающие подвижными и легко возбуждаемыми электронами (или дырками). Наиболее широко распространенными катализаторами этого класса являются переходные металлы, особенно металлы VIII группы (Pt, Pd, Rh, Ru, Fe, Co, Ni) и Ib группы (Cu, Ag, Au); соединения переходных металлов: простые оксиды (V_2O_5 , MnO_2 , Cr_2O_3), смешанные оксиды (Fe_3O_4 , $ZnCr_2O_4$), перовскиты ($CaTiO_3$, $NiLaO_3$ и др.) а также некоторые полупроводники (ZnO , ZnS).

Ко второму классу причисляют реакции кислотно-основного взаимодействия: каталитический крекинг, гидратация, дегидратация, гидролиз, многие реакции изомеризации, полимеризации, конденсации органических веществ. Типичными катализаторами этого класса являются твердые тела обладающие кислотными (аморфные и синтетические алюмосиликаты, Al_2O_3 , высококремнистые цеолиты, гетерополикислоты) и основными (MgO , CaO) свойствами. Чаще всего это ионные кристаллы-диэлектрики или аморфные непроводящие твердые вещества.

В отдельный, третий, класс следует выделить катализ координационными соединениями. Координационная связь - это донорно-акцепторная связь, реализующаяся в комплексных соединениях. Координационную связь способны образовывать атомы как непереходных (Al), так и переходных элементов, но наиболее характерна она для переходных элементов. Это объясняется наличием у переходных металлов большого числа d-орбиталей разной симметрии, большей диффузностью d-орбиталей по сравнению с s, p-орбиталями, а также наличием значительного числа состояний с разной степенью окисления (например, для молибдена 0, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+), сравнительно мало различающихся по энергии и обладающих легкостью электронных переходов. Энергия координационной связи, как правило, ниже, чем энергия ковалентной связи. Это обстоятельство облегчает образование и участие координационно-связанных соединений в каталитических реакциях. Катализ координационными соединениями распространен при низкой температуре, что характерно, в частности, для гомогенного катализа.

В сложных каталитических реакциях желательно обеспечить высокие скорости всех стадий реакций. Эта задача достигается на полифункциональных многокомпонентных катализаторах.

Каталитическая активность твердого тела определяется большим количеством факторов. Каждый из этих факторов может коррелировать с тем или иным свойством твердого тела. Поэтому истинные связи каталитической активности со свойствами твердого тела обычно завуалированы другими, часто побочными факторами. Очень редко наблюдается функциональная связь активности с определенным свойством.

3.3 Каталитическое окисление

Общие закономерности подбора катализаторов окисления. Каталитическое окисление относится к процессам, протекающим по окислительно-восстановительному (электронному) механизму. Гомогенными катализаторами реакций окисления являются соли переходных металлов, сольватированные ионы переходных металлов в растворах. Их характерная особенность — способность изменять заряд при взаимодействии с кислородом или с окисляемыми молекулами. Активными гетерогенными катализаторами окисления являются твердые соединения переходных металлов: оксиды, сульфиды и сами переходные металлы и сплавы. Можно отметить следующие свойства соединений переходных элементов как катализаторов: 1) они способны к координационному взаимодействию с реагентами, 2) они могут изменять окислительное состояние (заряд катиона или аниона) в процессе катализа. Именно эти свойства и обуславливают каталитическую активность соединений переходных металлов в реакциях окисления.

К наиболее общим закономерностям подбора гетерогенных катализаторов окисления относят:

- 1) преобладание среди гетерогенных окислительных катализаторов полупроводников и металлов, т.е. электропроводящих твердых тел;
- 2} связь каталитической активности с окраской в видимой части спектра;
- 3} связь каталитической активности с числом электронов на d-уровне катиона.

Каталитическое окисление может протекать и, например, на ZnO и CdS. Но и в этих случаях компоненты, образующие катализатор, могут подвергаться окислению и восстановлению:

Процессы каталитического окисления двух классов. Процессы каталитического окисления органических соединений делятся на два больших класса: полного (глубокого) окисления и неполного (мягкого, парциального) окисления. В первом из них, глубоком окислении, органические молекулы при взаимодействии с кислородом или воздухом окисляются до конечных, термодинамически устойчивых молекул CO_2 и H_2O . В органических соединениях при этом разрываются все связи $\text{C} - \text{H}$ и $\text{C} - \text{C}$. К этому же классу относится окисление простых молекул SO_2 и H_2S до SO_3 , CO до CO_2 , H_2 до H_2O , NO до NO_2 .

В реакциях парциального окисления происходит превращение органических молекул до промежуточных состояний окисления. Например, при парциальном окислении углеводороды превращаются в спирты, альдегиды, кетоны и кислоты. Полного разрыва связей в окисляемой молекуле при этом не происходит. Закономерности подбора катализаторов и механизмы глубокого и парциального окисления различны.

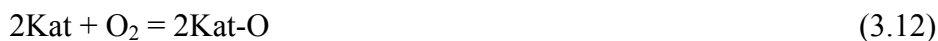
Технологические особенности. Важной характеристикой всех процессов каталитического окисления является их высокая экзотермичность. Поэтому особенно существенны способы подвода и отвода тепла. Перегрев слоя катализатора может привести к его дезактивации или к выходу реакции изпод контроля. Для облегчения отвода тепла каталитическое окисление часто проводят в многотрубчатых реакторах или реакторах с кипящим слоем катализатора.

Особенности кинетики каталитического окисления. На основании многочисленных исследований кинетики каталитического окисления в 1954 г. П. Марс и Д. Ван-Кревелен показали, что в большинстве случаев окисление протекает по стадийному механизму попеременного окисления и восстановления катализатора. Реакция (например, окисление углеводорода R) состоит из двух стадий:

1. Реакция между катализатором в окисленном состоянии Kat-O и углеводородом R, в которой оксид восстанавливается:



2. Повторное окисление (реокисление) восстановленного катализатора кислородом газовой фазы



В стационарном состоянии скорости обеих стадий должны быть равны.

Строго говоря, модель Марса - Ван-Кревелена не содержит каких-либо предположений о форме активного кислорода катализатора. Однако из-за высокой прочности связи кислорода, участвующего в реакции, его часто отождествляют с решеточным кислородом, т.е. с O^{2-} .

Марс и Ван-Кревелен предположили, что скорость восстановления катализатора (окисления реагента) r_{red} пропорциональна доле активных центров в окисленном состоянии $1-\theta$ (необязательно на поверхности) и парциальному давлению реагента в некоторой степени m :

$$r_{red} = K_{red}(1 - \theta)p_{red}^m \quad (3.13)$$

Скорость реокисления катализатора пропорциональна доле активных центров в восстановленном состоянии θ и парциальному давлению кислорода в степени n :

$$r_{ox} = K_{ox}\theta p_{O_2}^n \quad (3.14),$$

где K_{red} и K_{ox} – соответствующие константы скорости.

В стационарном состоянии $r_{red} = r_{ox}$ и скорость каталитического процесса

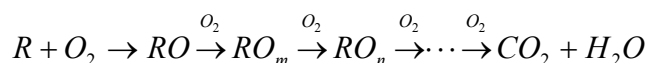
$$r = \frac{K_{red}K_{ox}P_R^m P_{O_2}^n}{K_{red}P_R^m + K_{ox}} \quad (3.15)$$

Для процесса каталитического окисления углеводородов уравнение лучше всего удовлетворяет условию $n=1$.

Стадийный окислительно-восстановительный механизм каталитического окисления характерен для большинства реакций на оксидах при высоких температурах, когда скорости восстановления и реокисления катализатора достаточно велики. При низких температурах возможно протекание реакции по ассоциативному, «слитному» механизму, при котором происходит одновременное взаимодействие кислорода и

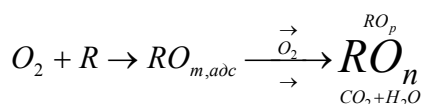
окисляемого реагента, а кинетическое уравнение соответствует механизму Ленгмюра – Хиншелвуда. В этом случае скорости отдельных стадий взаимодействия реагентов с катализатором, измеренные раздельно, много меньше скорости каталитической реакции. Переход от стадийного к ассоциативному механизму происходит при снижении температуры реакции. Однако для многих реакций каталитического окисления ассоциативного механизма не наблюдается. Центральной в каталитическом окислении органических соединений R является проблема селективности: как создать условия, способствующие протеканию реакции в нужном направлении - в сторону частичного окисления с образованием органических соединений различной степени окисленности - RO , RO_2 , и т.д.; или в сторону глубокого окисления до CO и H_2O . Различают механизмы образования окисленных соединений двух основных типов: последовательный и параллельный, а также третий механизм - треугольный, сочетающий первые два.

1. Последовательный механизм.



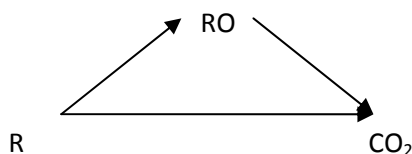
По такому механизму протекает, например, окисление метанола на молибдатах. При последовательном механизме селективность образования промежуточных продуктов проходит через серию последовательных максимумов с ростом конверсии исходного вещества.

2. Параллельный механизм.



По такому механизму протекает, например, окисление пропилена на сложных оксидных катализаторах в нескольких параллельных направлениях с образованием акролеина, уксусной кислоты и CO_2 . При параллельном механизме селективность не зависит от конверсии.

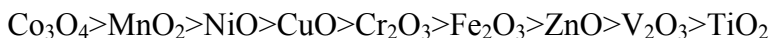
3. Треугольная схема



сочетает первый и второй механизмы. По треугольной схеме протекает, например, окисление этилена в этиленоксид и CO_2 на серебре.

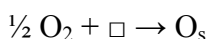
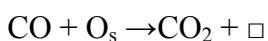
Окисление оксида углерода

Закономерности изменения каталитической активности в окислении СО похожи на соответствующие закономерности для окисления H_2 . Оксиды металлов 4-го периода располагаются в ряд удельной каталитической активности (т.е. отнесенной к единице поверхности) следующим образом:



Этот ряд, в общем, соответствует двухпиковой картине изменения активности оксидов в зависимости от числа d-электронов катиона. Оксиды с конфигурацией катиона d^0 (TiO_2), d^5 (Fe_2O_3) и d^{10} (ZnO) менее активны, чем оксиды с промежуточным числом d-электронов (d^3 - d^4 , d^7 - d^9).

При окислении СО высокой активностью обладают оксиды MnO_2 и Co_3O_4 . Соблюдается и корреляция с энергией связи кислорода: каталитическая активность оксида тем выше, чем ниже энергия связи кислорода с поверхностью катализатора. При повышенных температурах окисление СО протекает по стадийному механизму:



Глубокое окисление углеводородов

Глубокое каталитическое окисление углеводородов до CO_2 и H_2O применяется в промышленности для двух основных целей: 1) для очистки выхлопных газов промышленности и транспорта от органических примесей; и 2) вследствие очень высокой экзотермичности (в некоторых случаях выше 4000 кДж/моль) для получения каталитических источников тепла (каталитическое горение). В обоих случаях требуется обеспечить максимально полное окисление до CO_2 и H_2O (сгорание). В качестве катализаторов применяются оксиды переходных металлов, в особенности оксиды Mn, Cr, Fe, Co. Наблюдается корреляция активности с проводимостью: оксиды — *n*-полупроводники более активны. Наблюдается и корреляция с энергией связи металл - кислород: чем ниже энергия связи, тем выше каталитическая активность. Наконец, отмечается связь с кислотностью поверхности. Повышение кислотности облегчает разложение поверхностных карбонатов и карбоксилатов, десорбцию кислых продуктов и, следовательно, способствует повышению активности. Различные более сложные соединения на основе оксидов переходных металлов часто бывают активнее простых оксидов. Среди них особенно часто применяют шпинели: бинарные оксиды с плотнейшей кубической элементарной решеткой вследствие их химической и термической стойкости.

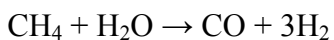
В условиях катализа ионы металла часто меняют заряд, появляются анионные вакансии и другие дефекты, изменяются энергия связи металл - кислород и координация поверхностных ионов металла. При восстановлении трехвалентные ионы могут перейти в двухвалентные и далее в металл, что приводит к потере каталитической активности. Часто применяют также в качестве катализаторов глубокого окисления перовскиты ABO_3 . Для них характерно наличие полиэдров BO_4 (BO_6), атомы других металлов располагаются в пустотах между полиэдрами. Некоторые перовскиты оказались активнее платины в глубоком окислении; манганиты и кобальтиты металлов по активности близки к Pt. Перовскиты устойчивы вплоть до 1000°C и сохраняют свою кристаллическую структуру в условиях окислительно-восстановительных процессов при реакции глубокого окисления.

Окислительная конверсия метана в синтез-газ

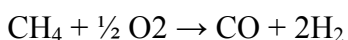
Синтез-газом называют смесь CO и H_2 различного состава, являющуюся исходным полупродуктом для синтеза различных органических соединений. Получаемый в составе синтез-газа водород используют в различных химических процессах, в том числе как восстановитель.

Окислительная конверсия метана в синтез-газ может быть осуществлена тремя методами:

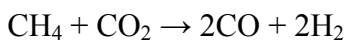
1) паровая конверсия метана (ПКМ, паровой риформинг)



2) парциальное окисление метана (ПОМ, кислородный риформинг)



3) углекислотная конверсия метана (УКМ, сухой риформинг)



Парциальное окисление метана в синтез-газ. Первые работы по окислительной конверсии метана в синтез-газ на Ni-катализаторах были проведены М. Претром еще в 1930-х годах. Процесс был трехстадийным. В трубчатом реакторе при $750 - 900^\circ\text{C}$ наблюдали сильно экзотермическую реакцию глубокого окисления метана. При атмосферном давлении и соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ полная конверсия метана и получение газа состава $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$ достигаются при 750°C . При более низких температурах получаемое соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ выше двух. С ростом давления высокие выходы достигаются при более высоких температурах. В гетерогенно-каталитическом варианте, если процесс протекает до равновесия при атмосферном давлении, температура в реакторах превышает 750°C . Наиболее распространенным катализатором в парциальном

окислении метана является $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Высокой стабильностью в условиях ПОМ обладают перовскиты. В стадийном процессе ПОМ, где первой стадией является глубокое окисление метана, вероятно протекание процесса по механизму Марса - Ван-Кревелена с окислением и восстановлением катализатора.

3.4 Основные характеристики и методы получения катализаторов

Химический состав является основным фактором, определяющие каталитические свойства. Однако и при сохранении одинаковым химического состава каталитические характеристики в зависимости от способа и условий приготовления могут изменяться в весьма широких пределах вследствие изменения природы взаимодействия составных частей катализатора, дисперсности, пористой структуры, кристаллохимических изменений и других факторов, существенно влияющих на протекание каталитических реакций.

Оценка каталитических свойств катализатора в отношении определенной реакции характеризуется следующими показателями.

1. Каталитическая активность, определяемая количеством веществ, реагирующих в единице объема катализатора в единицу времени при заданных условиях.
2. Селективность, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенных составе реакционной смеси и температуре.
3. Механическая прочность.
4. Гидродинамические характеристики, определяемые размером, формой и плотностью зерен катализатора.
5. Устойчивость (термическая, к действию ядов, к длительности работы).

Задачи, стоящие при приготовлении катализаторов заключаются в том, чтобы выявить: 1) от каких свойств катализатора, кроме химического состава, зависят эти основные характеристики; 2) каковы оптимальные значения этих свойств, или, точнее, оптимальное сочетание значений этих свойств, определяющее высокое качество катализатора для заданной реакции; 3) какими способами можно варьировать эти свойства в процессе приготовления катализаторов для достижения их оптимальных значений.

Каталитическую активность единицы объема катализатора можно выразить произведением трех величин:

$$W_v = as\eta \quad (3.16),$$

где a — удельная каталитическая активность; s — полная поверхность катализатора в единице объема; η — степень использования катализатора.

Для однофазных катализаторов удельная каталитическая активность, в основном, определяется химическим составом катализатора, и для катализаторов постоянного химического состава она приблизительно одинакова. Поверхность единицы объема катализатора определяется размером частиц (глобул), из которых складывается зерно катализатора, и плотностью их расположения. При уменьшении размера глобул активность единицы объема катализатора растет только в области относительно крупных глобул. При дальнейшем уменьшении их размера на активность начинает влиять внутренняя диффузия. Дальнейшее увеличение активности возможно при переходе к бидисперсным структурам, состоящим из мелких плотных частиц, соединенных в более крупные пористые частицы. Преимущество такой структуры заключается в том, что степень использования вторичных частиц близка к единице, так как их размер достаточно мал (рис.3.5).

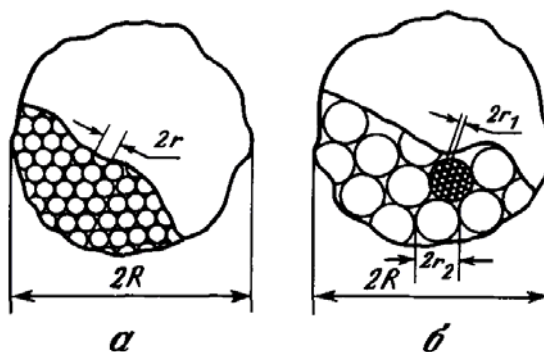


Рис. 3.5 Схематическое изображение моно-(а) и бидисперсной (б) структур зерен катализаторов

Селективность реакции также зависит от пористой структуры. При параллельных реакциях диффузионное торможение может как снижать, так и повышать селективность. Так, например, если основная реакция имеет первый порядок, а побочная реакция - второй, то в области внутренней диффузии наряду с уменьшением общей скорости будет возрастать селективность.

При последовательных реакциях, когда полезный продукт является промежуточным, диффузионное торможение всегда снижает селективность.

На степень использования катализатора может влиять *градиент* температуры между наружной и внутренней частями гранулы катализатора. Тепло, выделяющееся в

результате экзотермической реакции внутри зерен, переносится наружу как за счет теплопроводности газа в порах, так и за счет теплопроводности самого катализатора. Благодаря тому, что теплопроводность твердой частицы катализатора значительно превышает теплопроводность газа, отвод тепла из зерен осуществляется с большой скоростью, и даже при значительном падении концентрации реагирующего вещества, внутри зерна разность температур между центральной и периферийной частями остается небольшой. Обычно она настолько мала, что может не приниматься во внимание.

Механическая прочность является очень важной для практических целей характеристикой катализатора, определяемой главным образом способом приготовления. Требования к прочности зависят от условий эксплуатации катализатора. В реакторах с неподвижным слоем зерна катализатора подвергаются небольшой нагрузке вышележащего слоя, но должны выдерживать операции транспортировки и загрузки. Для катализаторов, работающих в псевдоожиженном слое и особенно в восходящем потоке, необходима устойчивость к ударам и истиранию в потоке. Нужно учитывать изменение прочности под воздействием реакционной среды и повышенной температуры. Для катализаторов с однородной структурой механическая прочность определяется в основном двумя факторами: средним числом контактов между частицами и средней прочностью единичного контакта.

Наличие макроструктурных неоднородностей (трещин и других дефектов) и больших внутренних напряжений снижает прочность. Поэтому механическая прочность существенно зависит от пористой структуры. Увеличение пористости и особенно доли крупных пор снижает число контактов и уменьшает прочность. Это налагает дополнительное ограничение при выборе оптимальной пористой структуры, обеспечивающей высокую степень использования внутренней поверхности зерен. Необходимо избегать образования очень крупных пор, и при создании бидисперсной структуры транспортные поры не должны значительно превышать длины свободного пробега молекул условиях реакции.

Гидродинамические характеристики, определяемые размером и формой зерен катализатора, полностью зависят от способа приготовления. В зависимости от метода формовки - таблетирование, экструзия или отверждение капель золя в жидкости - в реакторы с неподвижным слоем катализатор загружают в форме или таблеток с различным соотношением высоты и диаметра, или цилиндрических гранул с длиной, обычно превышающей диаметр, или в виде сферических зерен. Выбор формы и размера определяется компромиссом между стремлениями снизить влияние внутридиффузионного торможения, падающего с уменьшением отношения объема зерна к его

поверхности, и не превысить допустимую величину гидравлического сопротивления, возрастающего с уменьшением размера зерен свободного объема между ними.

Одной из главных характеристик катализаторов является *устойчивость* к *длительной* работе, которая зависит от очень большого числа факторов. Снижение каталитической активности может наступить в результате действия различных ядов, поступающих из реакционной смеси или образующихся в результате побочных реакций на катализаторе, химических превращений активного компонента, уменьшения поверхности и изменения пористой структуры катализатора и многих других.

Методы приготовления катализаторов для различных процессов весьма разнообразны, однако наиболее употребительные можно разделить на следующие группы: а) включающие стадии гелеобразования и осаждения; б) основанные на нанесении активного компонента на носитель; в) основанные на смешении исходных веществ.

Формование катализатора является одной из наиболее сложных операций. Лишь в редких случаях можно довольствоваться простым измельчением и отсевом с получением кусков неправильной формы. При этом трудно использовать отходы мелких фракций, а неправильная форма кусков приводит к пылеобразованию при загрузке и эксплуатации. В зависимости от назначения катализатора и свойств формуемого материала методы грануляции, используемые в практике, можно разделить на три группы: 1) формование веществ, находящихся в жидкой фазе, золь и смеси золь с гелеобразными или твердыми компонентами; 2) формование концентрированных пастообразных масс; 3) формование порошкообразных масс.

Для сложнооксидных материалов наиболее интересен способ формования из порошков. Употребляют окатывание и таблетирование.

Окатывание. Способ грануляции окатыванием состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал подвергают обработке во вращающемся барабане или на тарельчатом (дисковом) грануляторе. В процессе грануляции при вращении рабочей части машины (барабана или тарелки) частицы порошка под влиянием центробежной силы отбрасываются к стенке. Часть порошка захватывается стенкой и поднимается на некоторую высоту, а затем падает или сползает вниз. При подъеме частицы движутся совместно со стенкой, практически не перемещаясь друг относительно друга. По достижении некоторой высоты, зависящей от массы частицы, скорости вращения стенки и угла естественного откоса, гранула под действием силы тяжести скатывается вниз. В процессе перемещения сверху вниз гранулы перекатываются по поверхности более мелких частиц, при этом они увеличиваются в размере и уплотняются за счет внедрения в

их объем частиц меньшего размера. Конечная величина гранул зависит от свойств гранулируемого материала, количества связующего и параметров машины. Гранулирование методом окатывания можно осуществлять как сухим, так и влажным методом. Чаще всего используется гранулирование в присутствии воды и водных растворов связующего. Большое влияние на свойства гранулята оказывает пластичность формуемого материала, обусловленная присутствием в нем коллоидных и полукolloидных частиц, образующих коагуляционные структуры. В качестве пластификатора можно использовать бентонит, глины и т.п. Хотя введение добавок в твердом виде и позволяет изменять свойства шихты в желаемом направлении, однако достижение равномерного распределения добавки в объеме представляет значительные трудности. Поэтому целесообразнее вводить добавки в растворенном состоянии. Повышения прочности гранул порошкообразных материалов можно достигнуть также введением ряда поверхностно-активных веществ.

Таблетирование. В тех случаях, когда свойства исходных материалов не позволяют гранулировать их перечисленными методами, можно использовать метод таблетирования, при котором под влиянием давления, приложенного извне, происходит уменьшение первоначального объема порошкообразного материала, сцепление между его частицами и, как следствие, образование прочного тела — таблетки. Для снижения давления прессования, необходимого для достижения заданной прочности, в прессуемую шихту вводят добавки, уменьшающие трение частиц друг о друга и о стенки пресс-формы. Простейшей "смазкой" является вода, более эффективными смазками являются графит, стеариновая кислота, стеараты аммония, магния, кальция и цинка, а также олеиновая кислота и поливиниловый спирт.

Спекание катализаторов при термообработке. Стадия термообработки при повышенных температурах часто сопровождается частичным спеканием. При этом происходит стабилизация структуры и фазового состава катализатора, что особенно важно для катализаторов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах. Кроме того, спекание в ряде случаев приводит к некоторому росту механической прочности, устранению снижающих селективность микро-пор и т. д. Изменения текстуры при спекании существенно зависят от температуры, химического и фазового состава катализатора, исходной пористой структуры, типа и содержания примесей, среды и длительности термообработки.

В общем случае можно выделить четыре наиболее характерных типа изменений структуры при спекании:

1. Снижение величины поверхности S практически без изменения пористости при одновременном увеличении среднего размера пор \bar{r} (смещение кривой распределения пор по объемам в направлении пор большего размера).

2. Одновременное снижение S и пористости при минимальных изменениях распределения объемов пор по размерам ($\bar{r} = const$).

3. Одновременное снижение S , пористости и \bar{r} .

4. Снижение S и пористости, увеличение \bar{r} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512 с.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ М. Наука, 1986. 304 с.
3. Крылов О.В. Гетерогенный катализ М.: Академкнига, 2004. 679 с.
4. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 375 с.

В1. Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Методическое руководство по специальному курсу

«Электрохимические методы исследования свойств материалов»

Составители:

И.Е. Анимица, Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова, Н.А. Кочетова

Екатеринбург

2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	
1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ.....	
1.1. Классификация явлений электропереноса.....	
1.2. Основные понятия и определения.....	
2. ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ..	
2.1. Основные понятия метода электрохимического импеданса.....	
2.2. Моделирование электрохимического импеданса.....	
2.2.1. Основные структурные элементы эквивалентных схем.....	
2.2.2. Основные структуры импедансных моделей.....	
2.2.3. Некоторые структурные модели электрохимических систем.....	
3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА И ПАРЦИАЛЬНЫХ ПРОВОДИМОСТЕЙ.....	
3.1. Метод Тубандта.....	
3.2. Определение чисел переноса по диффузионным данным.....	
3.3. Поляризационный метод (метод Хебба-Вагнера).....	
3.4. Метод ЭДС.....	
3.4.1. Теоретические основы метода	
3.4.2. Методические особенности реализации метода	
3.5. Метод ЭДС с точечным электродом.....	
3.6. Метод ЭДС с активной нагрузкой. Метод Горелова.....	
3.7. Определение чисел переноса из зависимостей электропроводности от активности летучего компонента в газовой фазе.....	
3.7.1. Зависимость электропроводности оксидных систем от парциального давления кислорода в газовой фазе	
3.7.2. Расчет чисел переноса	
Литература.....	

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение процессов переноса заряда – один из важнейших разделов современной химии и физики твердого состояния. Исследование механизма электропереноса традиционно широко используется для установления дефектной структуры твердых тел. В то же время, изучение ионного и электронного транспорта стало одним из основных подходов при изучении генезиса особых функциональных свойств наноструктурированных материалов (консолидированных фаз, пленок и композитов).

В настоящем пособии рассмотрены теоретические основы метода спектроскопии импеданса, который играет все более значительную роль в фундаментальных и прикладных исследованиях, может использоваться для исследования любого типа твердых и жидких материалов: ионных, смешанных, полупроводниковых и даже изоляторов. Особое значение он приобретает для изучения переноса зарядов в гетерогенных системах, включающих фазовые границы, электродные границы, элементы микроструктуры.

Кроме того, в пособии представлены основные методы дифференциации общей электропроводности на составляющие. На конкретных системах рассмотрены современные методики измерения чисел переноса, указаны из возможности и ограничения, проанализированы подходы к трактовке результатов.

Для удобства прочтения описание экспериментальных методик предваряет небольшая теоретическая часть, содержащая классификацию и основные понятия явлений электропереноса.

Настоящее руководство разработано в рамках специального курса «Электрохимические методы исследования свойств материалов» и предназначено для студентов, специализирующихся в области неорганического материаловедения, физической химии и химии твердого тела.

1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

1.1. Классификация явлений электропереноса

Основными движущими силами процессов переноса являются градиенты химического и электрического потенциалов и температуры. Обобщенное уравнение переноса для частиц сорта k (одномерный случай) в полях указанных градиентов получено в линейной термодинамике необратимых процессов, базовые положения которой сформулированы Нобелевским лауреатом Ларсом Онзагером:

(а) Принцип линейности. Результат действия силы линеен относительно ее величины (градиента).

(б) Принцип взаимности. Наложение на систему одной силы (градиента), приводит к возникновению градиентов всех сил, способных в ней образоваться.

Итак, запишем обобщенное уравнение переноса

$$J_k = -D_k \left[\frac{dC_k}{dx} + \frac{C_k q_k}{kT} \frac{d\varphi}{dx} + \frac{C_k Q_k^*}{kT^2} \frac{dT}{dx} \right] \quad (1.1)$$

или

$$J_k = -\frac{\sigma_k}{q_k^*} \left[\frac{d\mu_k}{dx} + q_k \frac{d\varphi}{dx} + \frac{Q_k^*}{T} \frac{dT}{dx} \right] \quad (1.2)$$

Уравнения (1.1) и (1.2) тождественны друг другу. Здесь J_k – поток частиц k -ого сорта, то есть число частиц ежесекундно проходящих через 1 см^2 плоскости поперечного сечения среды; $\mu_k = \mu_k^0 + kT \ln a_k$ – химический потенциал частиц сорта k , a_k – их активность; C_k – концентрация частиц; $\frac{d\varphi}{dx}$ – градиент электрического потенциала; $q_k = Z_k e$ – заряд частиц; Q_k^* – теплота переноса – кинетическая энергия, переносимая при переходе частицы из одного узла в другой; D_k и σ_k – коэффициент самодиффузии и парциальная удельная проводимость частиц сорта k .

Уравнения (1.1) и (1.2) показывают, что поток частиц зависит от всех термодинамических сил (градиентов), имеющих в системе. В зависимости от природы и заряда частиц соотношения (1.1) и (1.2) описывают разные явления переноса.

Изотермические условия $T = \text{const}$, то есть $\frac{dT}{dx} = 0$.

1. Диффузия $\frac{d\mu_k}{dx} \neq 0$, $\frac{d\varphi}{dx} = 0$

Перенос обусловлен только градиентом химического потенциала. Тогда из (1.1) следует 1-ый закон Фика:

$$J_k = -D_k \frac{dC_k}{dx} = -D_k \frac{C_k}{kT} \frac{d\mu_k}{dx} \quad (1.3)$$

2. Ионная проводимость $\frac{d\mu_k}{dx} = 0$, $\frac{dC_k}{dx} = 0$, $\frac{d\varphi}{dx} \neq 0$

Электро- и массоперенос взаимосвязаны и вызваны наложением внешнего электрического поля. Поскольку движение каждого носителя сопряжено с перемещением заряда $q_k = Z_k e$, то для плотности электрического тока из (1.1) и (1.2) соответственно получаем:

$$j_k = q_k J_k = -D \frac{C_k (Z_k e)^2}{kT} \frac{d\varphi}{dx} \quad (1.4)$$

и

$$j_k = q_k J_k = -\sigma_k \frac{d\varphi}{dx} \quad (1.5)$$

причем (1.5) непосредственно выражает закон Ома.

Из (1.4) и (1.5) следует соотношение Нернста-Эйнштейна, связывающее коэффициент диффузии и проводимость частиц k-ого сорта

$$D_k = \frac{kT}{C_k (Z_k e)^2} \sigma_k \quad (1.6)$$

3. Электронная проводимость. Перенос электронных дефектов во внешнем электрическом поле. Выражения для плотности тока совпадают с (1.4) и (1.5), но $Z=1$, а соответствующие параметры относятся к электронам (e) или дыркам (h).

$$\text{Неизотермические условия } \frac{dT}{dx} \neq 0.$$

Наложение градиента температуры $\frac{dT}{dx}$ приводит к возникновению градиента электрохимического потенциала. При этом возникают термоэлектрические эффекты.

$$1. \text{ Ионная термо-ЭДС } \frac{dT}{dx} \neq 0, \frac{d\mu_k}{dx} \neq 0, j = 0$$

В ионном кристалле возникает электрическое поле напряженностью $\frac{d\varphi}{dx}$. Тогда из (1.2) для гомогенного термоэлектрического эффекта получаем:

$$\theta = \frac{d\varphi}{dT} = -\sum \frac{t_k}{q_k} \left[\frac{d\mu_k}{dT} + \frac{Q_k^*}{T} \right] \quad (1.7)$$

2. Электронная термо-ЭДС

В условиях, идентичных описанным выше, в кристалле с электронными носителями также возникает термоэлектрический эффект.

1.2. Основные понятия и определения

Плотность электрического тока в кристалле обусловлена движением всех видов заряженных частиц

$$j = -\sigma \frac{d\varphi}{dx}, \quad (1.8)$$

где σ – общая электропроводность.

Если в кристалле k сортов заряженных частиц (дефектов), то

$$\sigma = \sum_k \sigma_k, \quad (1.9)$$

где σ_k – парциальная проводимость частиц сорта k .

Для дифференциации общей электропроводности используют понятие числа переноса t_k , которое определяется как доля общего количества электричества, переносимого определенным сортом частиц:

$$t_k = \frac{Q_k}{Q_0}, \quad (1.10)$$

где Q_0 – общее количество электричества, Q_k – количество электричества, переносимое носителями сорта k .

Поскольку $Q_0 = i\tau$ (i – ток, τ – время), а $i_k = it_k$, то, учитывая выражения закона Ома (1.8), можно записать

$$\sigma = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{эл}} = \sigma \sum t_{\text{ион}} + \sigma \sum t_{\text{эл}} \quad (1.11)$$

Сумма чисел переноса всех частиц равна единице $\sum_k t_k = 1$.

При изменении активности составляющих компонентов твердого тела или температуры соотношение между различными типами носителями тока может меняться, и в зависимости от условий преобладает тот или иной тип проводимости.

Так, для оксидной фазы ABO_x можно записать:

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B + \sigma_O + \sigma_e + \sigma_h = \sigma(t_A + t_B + t_O + t_e + t_h) \quad (1.12)$$

По соотнесению величин t_k все кристаллы дифференцируют по природе проводимости на:

1. ионные проводники $\sum t_{\text{ион}} \approx 1$;
2. электронные проводники $\sum t_{\text{эл}} \approx 1$;
3. смешанные проводники $0 < \sum t_{\text{ион}} (\sum t_{\text{эл}}) < 1$.

Плотность тока частиц k -ого сорта связана со скоростью их перемещения V_k :

$$j_k = J_k q_k = C_k V_k q_k \quad (1.13)$$

Согласно закону Ома:

$$j_k = -\sigma_k \frac{d\varphi}{dx} \quad (1.14)$$

Приравняв (1.13) и (1.14) получим:

$$\sigma_k = C_k q_k \left(-\frac{V_k}{d\varphi/dx} \right) \quad (1.15)$$

Выражение в круглых скобках есть величина, равная скорости движения заряженной частицы при градиенте электрического потенциала, равном единице. Ее называют дрейфовой или электрохимической подвижностью

$$U_k = -\frac{V_k}{d\varphi/dx}. \quad (1.16)$$

Размерность данной величины $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Дрейфовая подвижность заряженной частицы связана с так называемой абсолютной подвижностью (B_k):

$$U_k = B_k q_k \quad (1.17)$$

Под абсолютной подвижностью, применимой для нейтральных частиц, понимают линейную скорость частицы при единичном градиенте химического потенциала:

$$B_k = -\frac{V_k}{d\mu_k/dx} \quad (1.18)$$

Из (1.16) и (1.17) следует, что

$$B_k = \frac{U_k}{q_k (-d\varphi/dx)}, \quad (1.19)$$

то есть в случае заряженных частиц под B_k подразумевают скорость дрейфа на единицу действующей силы. Размерность данной величины $\text{м}^2/(\text{Дж}\cdot\text{с})$ или $\text{м}/(\text{Г}\cdot\text{с})$.

Сравнив (1.15) с (1.16) и (1.17) и учитывая, что $q_k = Z_k e$, где e – заряд электрона, а Z_k – абсолютное значение заряда, соответственно, находим выражения для электропроводности:

$$\sigma_k = U_k C_k Z_k e \quad (1.20)$$

и

$$\sigma_k = B_k C_k (Z_k e)^2 \quad (1.21)$$

σ_k имеет размерность $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Таким образом, величина ионной проводимости частиц сорта k описывается выражениями (1.20) и (1.21). Электронная проводимость равна сумме вкладов электронной и дырочной составляющих:

$$\sigma_{\text{эл}} = e C_e U_e + e C_h U_h \quad (1.22)$$

где $C_e (C_h)$ и $U_e (U_h)$ – концентрации и подвижности электронов и дырок, соответственно.

Зависимость электропроводности от температуры определяется температурной зависимостью подвижности и концентрации дефектов. В подавляющем большинстве случаев зависимость удовлетворительно аппроксимируется уравнением Аррениуса:

$$\sigma_k = \sigma^0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.23)$$

где σ^0 – некоторая постоянная величина, а E_a – эффективная (кажущаяся, экспериментальная) энергия активации.

Предэкспоненциальный множитель σ^0 также зависит от температуры, но эта зависимость степенная: $\sigma^0 \sim T^{-1}$ (ионная проводимость и поляронная электронная), $\sigma^0 \sim T^{\pm 3/2}$ (электронная проводимость по зонному механизму). Поскольку в общем случае степенная зависимость оказывается гораздо более слабой, чем экспоненциальная, то величину σ^0 можно считать постоянной. Если величина E_a относительно невелика, то предпочтительно использовать уравнение Френкеля:

$$(\sigma_k T) = (\sigma^o)' \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.24)$$

Величина энергии активации проводимости E_a является комбинацией энергий активации процессов образования носителей и их движения. В случае *собственной проводимости* она равна сумме энергий активации процессов образования и переноса (миграции) дефектов $E_a = E_f + E_m$. Если же проводимость вещества несобственная (примесная), то энергия активации определяется главным образом энергетикой процесса миграции $E_a = E_m$. Поскольку энергетические затраты на движение дефектов всегда меньше, чем на их образование, то $E_a^{\text{соб}} > E_a^{\text{прим}}$. Часто механизм процесса активации остается невыясненным, и поэтому экспериментально измеренную величину E_a называют температурным коэффициентом проводимости.

Ионную проводимость принято описывать зависимостью вида (1.23). Для электронной проводимости, если не известен механизм дефектообразования, также используют данную зависимость.

В общем случае зависимость $\lg \sigma_k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представляет собой ломаную линию с перегибами, возникающими при изменении природы носителей.

2. ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

2.1. Основные понятия метода импедансной спектроскопии

Если к системе приложить переменное напряжение, изменяющееся по гармоническому закону и имеющее малую амплитуду, то через систему идет ток синусоидальной формы, как правило, опережающий питающее напряжение по фазе.

Пусть на электрохимическую ячейку (ЭХЯ) (рис.2.1) наложено напряжение (потенциал) ΔE , тогда ΔI – ток, протекающий через ячейку.

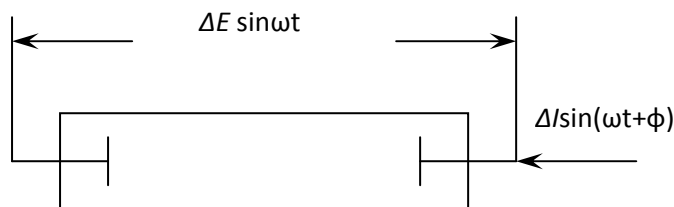


Рис.2.1. Схема двухконтактной ЭХЯ

Импеданс (Z), как правило, определяют как общее сопротивление устройства или схемы протеканию переменного тока (АС) на заданной частоте и представляют в виде комплексного числа, что графически изображается на векторной плоскости.

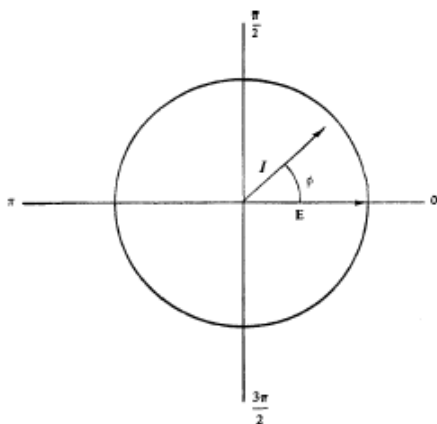


Рис.2.2. Фазор-диаграмма для переменного напряжения $E = \Delta E \sin \omega t$

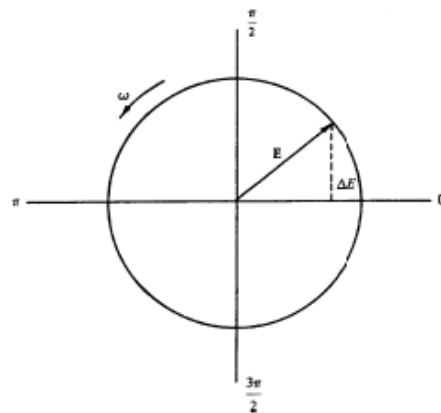


Рис.2.3. Фазор-диаграмма, иллюстрирующая расхождение фазов тока и напряжения на фазовый угол φ

В роли таких комплексных чисел часто выступают фазоры (комплексные амплитуды), характеризующие амплитуду и фазу возмущения монохроматической или квазимонохроматической волны. Фазоры применяют для описания связи между E и I , определяя амплитуды вращающихся векторов напряжения и тока, расположенных в комплексных плоскостях (рис. 2.2 и 2.3).

В частности, действительной (реальной) составляющей потенциала, меняющейся по периодическому закону может быть поставлено в соответствие комплексное напряжение $E = \Delta E (\cos \omega t + j \sin \omega t) = \Delta E e^{j\omega t}$ (2.1), где $j = \sqrt{-1}$ - мнимая единица. При подобном (фазорном) представлении напряжение E оказывается вектором длины ΔE , вращающимся вокруг начала координат (в комплексной плоскости) с угловой скоростью ωt . Выразим синусоидальное напряжение как $E = \Delta E \sin \omega t$ ($\omega = 2\pi f$, а f выражена в Гц), E — текущее (мгновенное) значение величины напряжения, а ΔE — его максимальная амплитуда.

Эта величина может быть определена как проекция на нулевую ось полярной диаграммы (рис. 2.2). Аналогичным образом, протекающему в системе току I ставится в соответствие комплексный фазор $I = \Delta I \exp[j(\omega t + \varphi)]$ (2.2). Он отличается от фазора напряжения не только по своей амплитуде (ΔI), но и наличием запаздывания (или опережения), так называемого «сдвига фазы» - $j\varphi$. Это запаздывание, отражаемое

множителем $e^{j\varphi}$, можно ввести в множитель амплитуды, так что последний, равный $\mathbf{j} = I_0 e^{j\varphi}$, окажется комплексным числом. Поэтому комплексным будет и импеданс системы.

Различающиеся на угол φ вращающиеся векторы показаны рис.2.3 на полярной диаграмме. Для индивидуальных сопротивлений R (Ом) отклик на приложенное напряжение E подчиняется закону Ома, который записывается как

$$I = E/R \quad (2.3)$$

Это означает, что в данном случае фазовый угол φ обращается в нуль. Для конденсаторов их емкость C может быть вычислена как отношение потенциала E между его пластинами к заряду q , запасенному на пластинах:

$$q = CE \quad (2.4)$$

Дифференцируя по времени, можно перейти к току I :

$$I = dq/dt = C dE/dt,$$

или, используя уравнение (2.1), получим:

$$I = \omega C \Delta E \cos \omega t \quad (2.5)$$

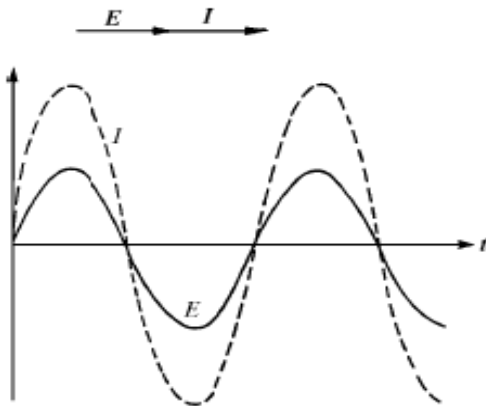


Рис.2.4. Эквивалентные представления в форме фазоров и временных зависимостей соотношений между током и напряжением для случая чисто омических цепей, где фазовый угол φ равен нулю.

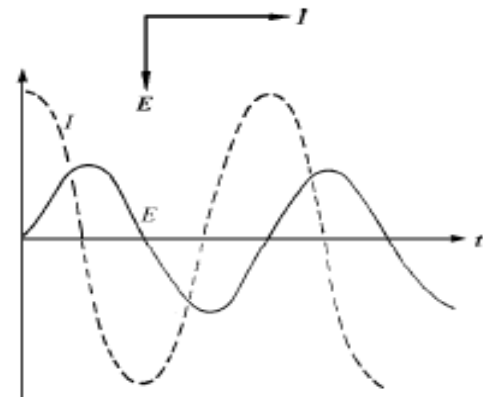


Рис.2.5. Эквивалентные представления в форме фазоров и временных зависимостей соотношений между током и напряжением в цепях, содержащих емкостное сопротивление, обнаруживающее фазовый сдвига угол φ , равный 90° .

Выражение $1/\omega C$ называют *емкостным сопротивлением* и обозначают символом X_C . После подстановки, имеем выражение:

$$I = \Delta E / X_C \sin(\omega t + \pi/2) , \quad (2.6)$$

По форме оно подобно выражению закона Ома для резистора (2.3). Однако в последнем случае $1/\omega C$ заменен на X_C , а фазовый угол отличен от нуля и составляет величину $\pi/2$. Фазовый угол положителен, т.е. электрический ток опережает напряжение.

В математических терминах компоненты фазоров E и I могут быть представлены на диаграммах Арганда с реальным компонентом на оси абсцисс и мнимым компонентом на оси ординат. На рис. 2.4, 2.5 показаны эквивалентные представления для обоих фазоров и дополнительные зависимости в координатах $I-t$ или $E-t$.

Для случая, изображенного на рис. 2.5, напряжение измеряется относительно тока для случая, когда фазор имеет фазовый угол $\varphi = \pi/2$. Отсюда можно записать выражение $E = -jX_C I$, (2.7) которое подобно закону Ома, с комплексным числом $-jX_C$, заменяющим сопротивление. Очевидно, что величина X_C обратно пропорциональна частоте и обратно пропорциональна емкости, но измеряется в Омах.

Для омических сопротивлений (резисторов) и конденсаторов, соединенных в серии, сумма потери напряжения на каждом элементе должна суммироваться до значения общей суммы E . Таким образом, используя представление о фазорах, имеем:

$$E = ER + EC = I(R - jX_C), \text{ или } E = IZ , \quad (2.8)$$

где $Z = (R - jX_C)$ называется *импедансом*.

Ток по фазе не может отличаться от напряжения более, чем на 90° . Однако связь между ними легко может быть получена из диаграммы Арганда (рис. 2.6). Если фазовый угол обозначается как φ , то

$$\operatorname{tg} \varphi = X_C / R = 1 / \omega RC \quad (2.9)$$

Альтернативная диаграмма дает ту же самую информацию в терминах импеданса (рис. 2.7).

Вектор импеданса состоит из действительной части (сопротивление, R) и мнимой части (реактивность, X), как показано на рис. 2.8. Импеданс можно математически выразить в прямоугольных координатах в виде $R + jX$, или в полярных координатах в виде зависимости величины $|Z|$ от фазового угла.

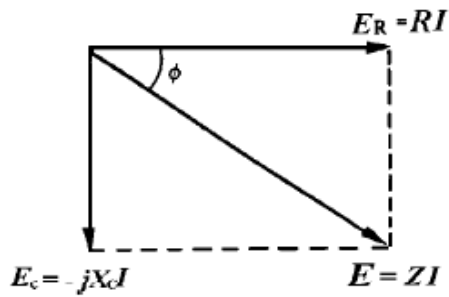


Рис.2.6. Фазор-диаграмма для серии резистор – конденсатор, показывающая падение напряжения E , на комбинации резистивной R и емкостной C компонент системы RI и jXI .

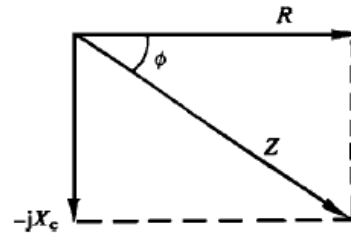


Рис.2.7. Арганд-диаграмма, показывающая те же самые отношения, что и на рис.2.6, но описанные в терминах импеданса.

Математически эта взаимосвязь выражается следующим образом:
 $\frac{1}{Z} = \frac{1}{R + jX} = Y = G + jB$ (1.10), где Y –называется адмиттанс, G – проводимость (действительная часть адмиттанса), B – мнимая часть адмиттанса. Импеданс измеряется в Омах, адмиттанс – в сименсах (См). Для представления последовательного соединения сопротивления и емкости, удобнее использовать импеданс, т.к. в этом случае математически он выражается через простую сумму R и X . Для описания параллельного соединения удобнее использовать адмиттанс (рис. 2.9).

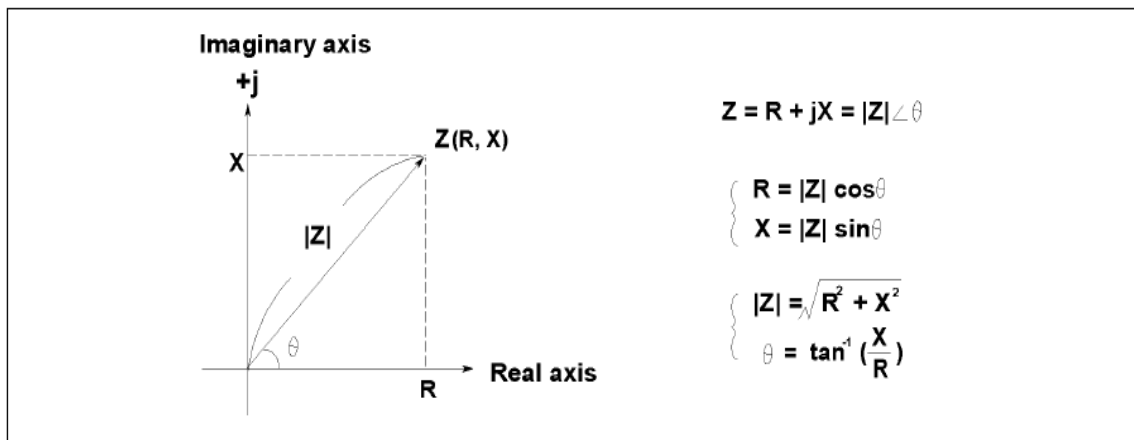


Рис. 2.8 Представление импеданса (Z) из действительной (R) и мнимой части (X).

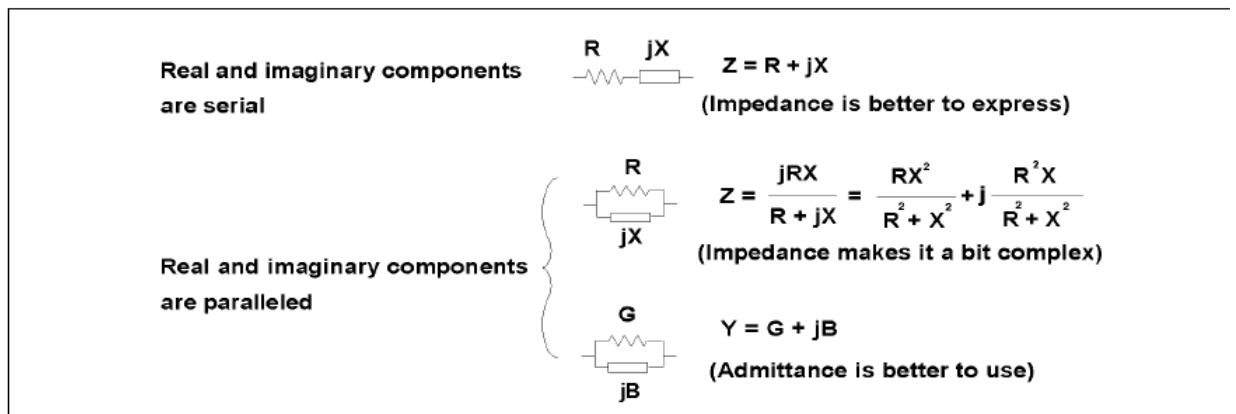


Рис. 2.9. Выражения, описывающие последовательное и параллельное соединение действительной и мнимой компонент.

Реактивное сопротивление включает две составляющие – связанную с индуктивностью (X_L) и емкостную (X_C). Математическое выражение для них следующее: $X_L = 2\pi fL$ и $X_C = 1/(2\pi fC)$, где f – интересующая частота, L – индуктивность, C – емкость. При замене $2\pi f$ на угловую частоту ω получаем: $X_L = \omega L$ и $X_C = 1/(\omega C)$ (рис. 2.10).

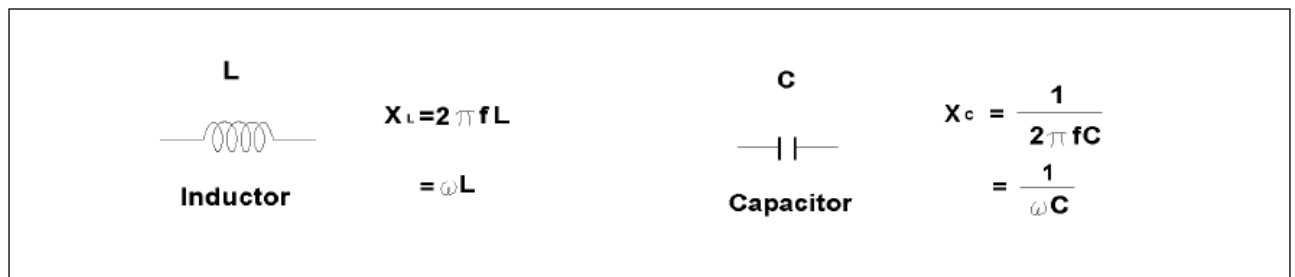


Рис. 2.10. Два вида реактивного сопротивления (мнимой части импеданса): индуктивность (X_L) и емкость (X_C).

Для серий цепей полный импеданс представляет собой векторную сумму реактивных сопротивлений отдельных элементов. По аналогии с закономерностями для резистивных цепей, полный импеданс для параллельных соединений представляет собой сумму обратных значений импеданса каждого элемента цепи (адмиттансов). Обобщенное выражение закона Ома в последнем случае может быть записано следующим образом:

$$I = EY \quad (2.11)$$

При использовании векторных обозначений для фазоров, дальнейшее упрощение в формах записи сможет быть достигнуто введением полярных форм:

$$E = E \exp j\varphi, \quad (2.12)$$

$$I = I \exp j\varphi, \quad (2.13)$$

$$Z = Z \exp j\varphi, \quad (2.14)$$

$$Y = 1/Z \exp -j\varphi, \quad (2.15)$$

Следовательно, адмиттанс Y имеет величину $1/Z$ и тот же самый (но противоположный по знаку) фазовый угол φ .

На рис. 2.11 показано типичное представление для последовательного и параллельного соединения различных элементов (отвечающих действительной и мнимой составляющим) импеданса и адмиттанса.

Фактор качества (Q) служит мерой чистоты реактивного сопротивления (насколько близко оно именно к реактивному сопротивлению, т.е. насколько велика мнимая часть импеданса, и не содержит сопротивления, т.е. действительной части) и выражается соотношением энергии, запасенной в веществе к энергии, рассеянной веществом. Q – безразмерная величина и выражается следующим образом: $Q = X/R = B/G$.

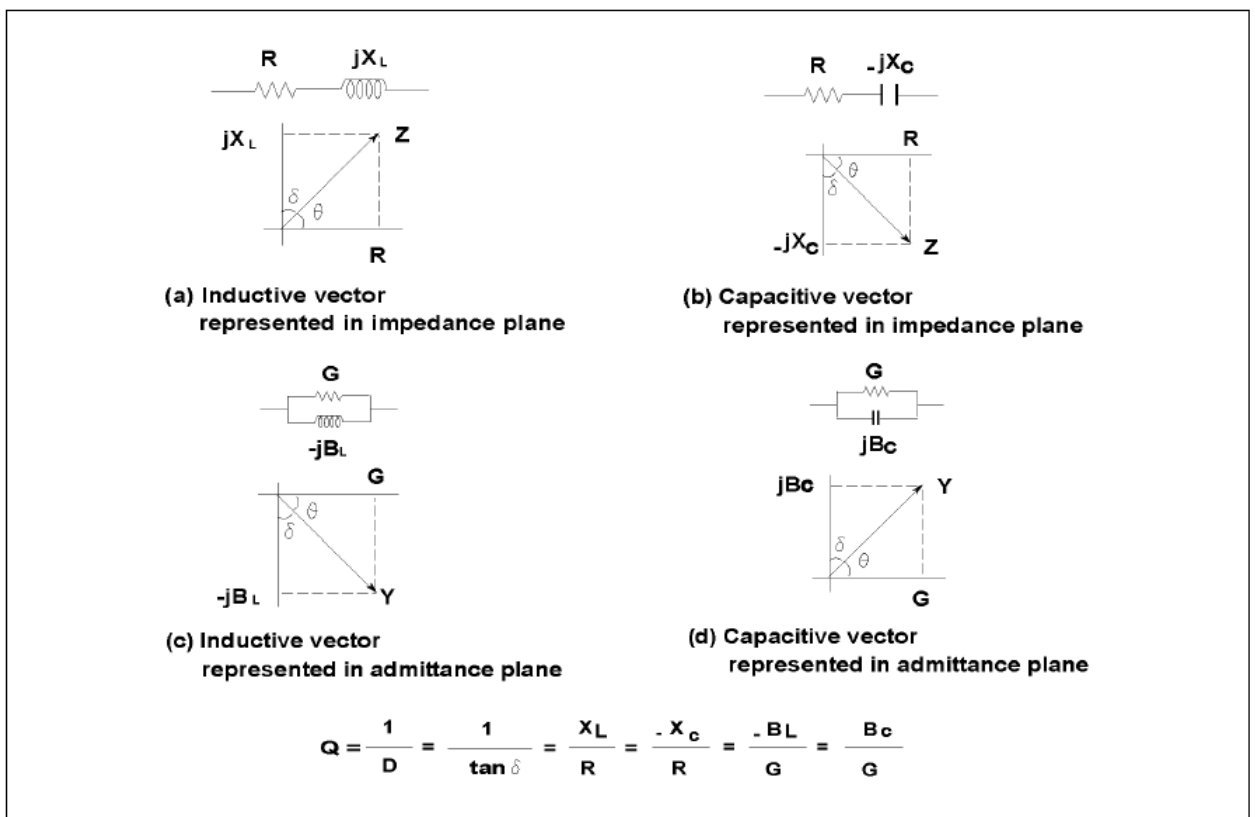


Рис. 2.11. Взаимосвязь между параметрами импеданса и адмиттанса.

Из рисунка 2.11 понятно, что Q – это тангенс угла θ . Как правило, величину Q используют для описания индуктивности; для описания чистоты конденсаторов (емкостей) используют термин фактора рассеяния (D). Математически последний выражается как величина, обратная Q , и является тангенсом угла δ , смежного с углом θ (рис. 2.11).

Полное комплексное сопротивление (импеданс) ячейки можно записать также следующим образом: $Z^* = Z' - jZ''$, где Z' – активная (действительная), Z'' – реактивная (мнимая) составляющие импеданса.

Графическая зависимость $Z(\omega)$ в координатах Z' , Z'' (координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или его спектром. На рис. 2.12 приведены виды годографов импеданса для чисто активного (а), и емкостного (б) сопротивлений. Сопротивление R представлено точкой на оси Z' при любой частоте. Для емкости Z^* зависит от частоты и графически изображается в виде прямой, совпадающей с осью Z'' .

Построение годографов используется при интерпретации частотных зависимостей импеданса. В этом случае анализируется соответствие вида годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (сопротивление, емкость и т.п.). Каждый компонент этой цепочки характеризует тот или

иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в реально изучаемой ячейке.

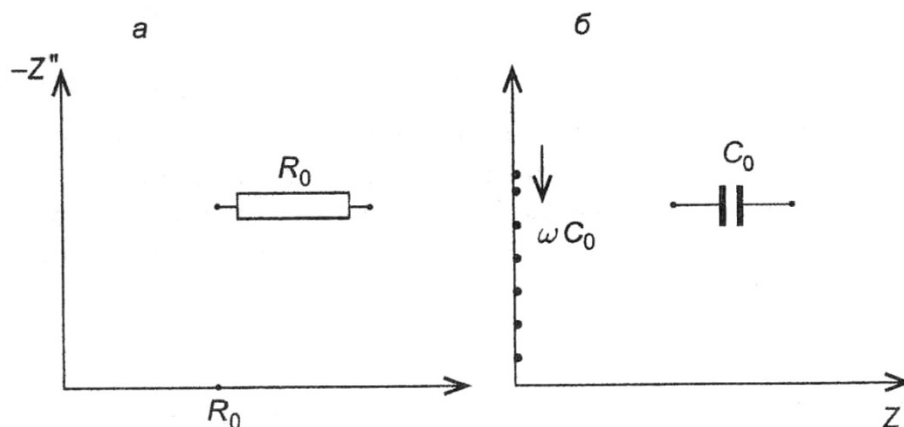


Рис. 2.12. Годографы импеданса для активного (а) и емкостного (б) сопротивлений.

2.2. Моделирование электрохимического импеданса

Основная проблема измерений проводимости на переменном токе заключается в правильности интерпретации результатов, которая усложняется тем, что эквивалентная схема ячейки (т.е. схематическое представление последней в виде комбинации сопротивлений и емкостей), как правило, неизвестна и, по сути, образец с примыкающими электродами представляет собой электрический «черный ящик». Основная цель при исследовании импеданса электрохимических и твердотельных систем заключается в получении информации об электродных процессах, т.е. процессах, протекающих на границе раздела электрод/электролит.

Интерпретация электрохимического импеданса – необъятная, детально разработанная и сложная область. Опишем важнейшие принципы, применяемые в этом случае, которые можно сформулировать следующим образом:

1. Электрический двойной слой на границе раздела электрод/электролит обладает, вследствие его молекулярной толщины, значительной емкостью $C_{d.c.}$, которая должна быть заряжена перед протеканием любого фарадеевского тока. Типичная величина $C_{d.c.}$ составляет $1 \cdot 10^{-6}$ Ф/см². Емкость двойного слоя последовательно соединена с сопротивлением образца. В поликристаллических материалах общее сопротивление образца представляет собой сумму объемного сопротивления зерен $R_{об.}$ и сопротивления границ зерен $R_{z.z.}$, шунтировано емкостью границ зерен $C_{z.z.}$, величина которой обратно пропорциональна толщине межзеренного граничного слоя.

Емкость плоского конденсатора определяется выражением,

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 A d^{-1} \quad (2.16)$$

здесь A — площадь обкладок, d — расстояние между ними, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8.85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см, ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды, заполняющей пространство между обкладками. Обычно $C_{\text{г.з.}} = 10^{-9}$ Ф = 1 нФ, тогда как сопротивление границ зерен трудно характеризовать типичной величиной. Как правило, удельное сопротивление (т.е. сопротивление, отнесенное к единичной длине) границ зерен больше, чем объемное сопротивление кристалла, но так как границы зерен могут быть на несколько порядков тоньше самих зерен, то в действительности $R_{\text{г.з.}}$ может быть и меньше, чем $R_{\text{об}}$. Величины сопротивлений $R_{\text{об}}$ и $R_{\text{г.з.}}$ почти всегда сильно зависят от температуры, тогда как для емкостей эта зависимость не характерна. Объемное сопротивление $R_{\text{об}}$ шунтировано объемной емкостью $C_{\text{об}}$, связанной с геометрической емкостью образца (или ячейки) C_0 и диэлектрической проницаемостью твердого электролита соотношением

$$\varepsilon = C_{\text{об}} / C_0 \quad (2.17)$$

Применяя представления и термины, принятые для диэлектриков (например, термин «диэлектрическая проницаемость») к ионным проводникам, следует делать это осторожно. Заметим, что две сравниваемые группы веществ имеют отличные электрические свойства. Диэлектрическая проницаемость твердых электролитов характеризует их, когда отсутствуют перемещения ионов на большие расстояния. Экспериментально величина ε может быть найдена из измерений на переменном токе, если частота настолько велика, что направление приложенного электрического поля меняется прежде, чем ионы смогут значительно сдвинуться с места. Типичные значения ε лежат в интервале от 5 до 20. Если принять геометрическую постоянную ячейки равной 1, то $\varepsilon = C_{\text{об}} / \varepsilon_0$, откуда $C_{\text{об}} \approx 10^{-12}$ Ф (≈ 1 пФ).

2. Скорость последующей реакции может лимитироваться переносом заряда, диффузией электроактивного вещества в реакционный слой или обоими этими стадиями.

3. При очень высоких частотах остаточное сопротивление соответствует сопротивлению объема раствора между электродами.

4. Диффузионный импеданс часто называют импедансом Варбурга Z_w и представляют в виде последовательно соединенных сопротивлений и конденсатора. Здесь необходимо соотносить компоненты электрической цепи с механическими объяснениями свойств электродов.

Построение импедансной модели является основным этапом изучения данного физического явления. Модель отражает основные свойства исследуемого объекта и служит для предсказания его поведения в различных условиях.

Структурные импедансные модели являются гибкими и оперативными рабочими моделями. Кроме полной количественной информации о поведении исследуемого объекта в частотной области, они должны нести информацию о физике процессов, протекающих в данном объекте. Поэтому такие модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам.

Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то использование электротехнических элементов и эквивалентных схем для моделирования импеданса вполне естественно.

С учетом сказанного, исследование импеданса электрохимической системы должно включать в себя следующие этапы:

1. составление (синтез) эквивалентных схем, т.е. выражение кинетических параметров электрохимических реакций и физических процессов на электроде через элементы электрических схем – активные сопротивления (R), емкости (C) и индуктивности (L).
2. экспериментальное определение импеданса электродов при вариации частоты переменного тока.
3. нахождение эквивалентной схемы электрода из экспериментальных данных и сопоставление полученных результатов с расчетными эквивалентными схемами, дающими связь химических и электротехнических параметров.

2.3.1 Основные структурные элементы эквивалентных схем

Сопротивление

Сопротивление является основным структурным элементом в импедансных моделях. По традиции, сопротивление обозначается символом R и связывает протекающий через него ток I с возникающим на нем падением напряжения E в виде простого соотношения

$$E_R = R * I , \quad (2.18)$$

представляющего закон Ома. В частотной области

$$Z_R(j\omega) = R , \quad (2.19)$$

т.е. импеданс этого элемента имеет только вещественную составляющую, которая частотно независима:

$$\operatorname{Re} Z_R = R, \operatorname{Im} Z_R = 0$$

На рис. 2.21. показана его импедансная диаграмма. Физический смысл элемента состоит в моделировании пропорциональной зависимости между параметрами состояния – током и напряжением. В частотной области элемент отражает также и отсутствие задержки (отсутствие сдвига фаз) между этими параметрами.

Элемент в виде сопротивления широко используется в электрохимическом смысле: для моделирования сопротивления электролита, для изображения перехода зарядов через двойной электрический слой и для моделирования эффективной скорости этого перехода, а также и в более сложных случаях – для формального моделирования каких-либо пропорциональных соотношений.

Емкость

Емкость – еще один основной модельный элемент. Во временной области она характеризует соотношение

$$E_c(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt + E_c(t_0), \quad (2.20)$$

где величина емкости C является коэффициентом пропорциональности между напряжением E_c и интегралом тока, протекающего через емкость. В частотной области это соотношение соответствует зависимости

$$Z_c(j\omega) = (j\omega C)^{-1} = -j(\omega C)^{-1} \quad (2.21)$$

где Z_c содержит лишь реактивный компонент, который для положительных значений C отрицателен, т.е. изображает отставание по фазе на $\pi/2$. При этом с увеличением частоты импеданс пропорционально уменьшается.

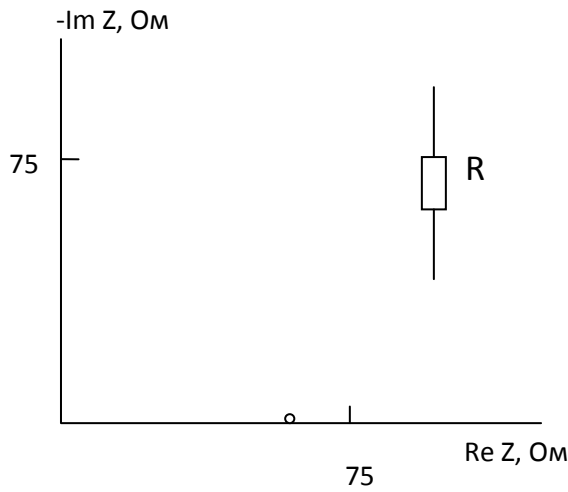


Рис.2.21. Импедансная диаграмма резистивного элемента R , $R=60$ Ом. Логарифмическая развертка частот.

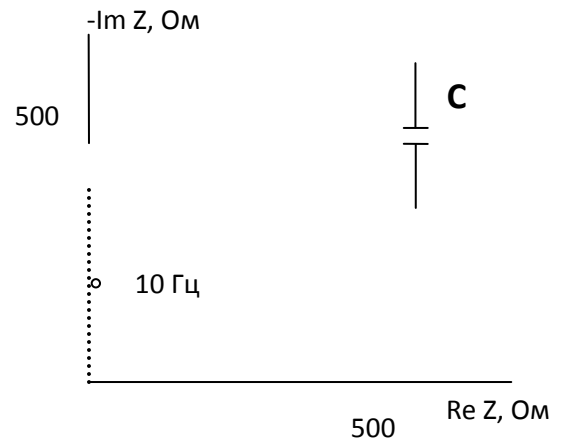


Рис.2.22. Импедансная диаграмма емкостного элемента C . $C=10^{-3}$ Ф. Логарифмическая развертка частот.

На рис. 2.22 показана диаграмма для Z_C . Прямой физический смысл этого элемента следует из соотношения (2.20) и состоит в том, что напряжение на элементе пропорционально накопленному в нем заряду, т.е. элемент C моделирует накопление зарядов. В более общем смысле он моделирует аккумуляирование заряженных частиц или вещества или задержку одного процесса по отношению к другому.

Индуктивность

Элемент индуктивности L связывает ток с напряжением с помощью следующего соотношения:

$$U_L(t) = L \frac{di(t)}{dt}, \quad (2.22)$$

в котором напряжение на элементе L пропорционально производной тока. В частотной области формула для импеданса запишется в виде:

$$Z_L(j\omega) = j\omega L \quad (2.23)$$

где Z_L содержит лишь реактивный компонент, который положителен для $L > 0$, т.е. изображает опережение по фазе на $\pi/2$ (рис.2.23).

С увеличением частоты Z_L пропорционально увеличивается.

Исходный физический смысл индуктивности отражает взаимосвязь энергии магнитного поля с соответствующим электрическим током. В импедансном анализе этот элемент индуктивности используется непосредственно при учете как самоиндукции соединяющих проводов, выводов ячейки, так и собственной индуктивности исследуемого объекта.

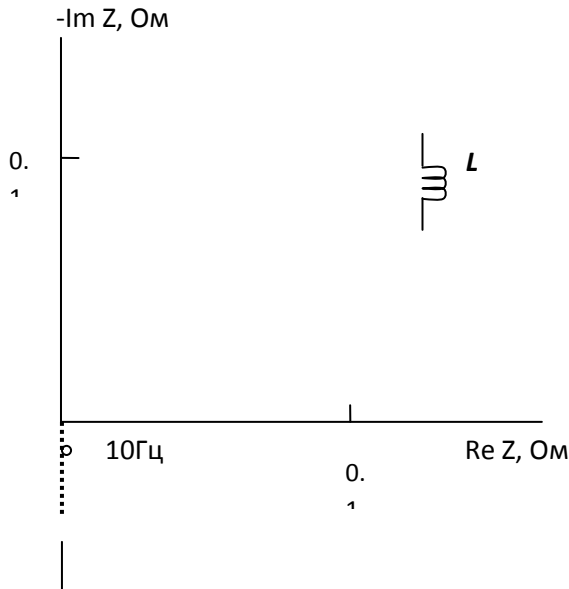


Рис.2.23. Импедансная диаграмма индуктивного элемента L . $L=10^{-6}\Gamma$.

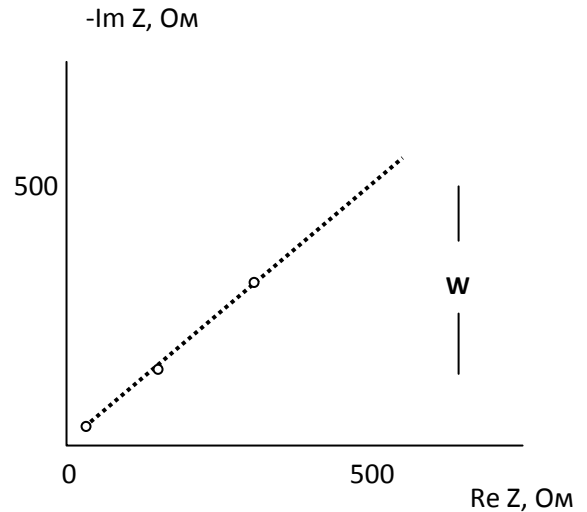


Рис.2.24. Импедансная диаграмма диффузионного элемента типа Варбурга.

Диффузионный импеданс

Импеданс Варбурга. Этот элемент W введен Варбургом для изображения импеданса идеальной линейной полубесконечной диффузии, которая во временной области подчиняется закону Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (2.24)$$

В частотной области выражение для соответствующего импеданса будет иметь вид:

$$Z_W(j\omega) = \lambda(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1-j) \quad (2.25)$$

Этот импеданс содержит вещественную и мнимую составляющие, которые равны между собой и определяют сдвиг по фазе на $\pi/4$, являющихся частотно независимыми. Модуль импеданса уменьшается с увеличением частоты в соответствии с (2.25). Здесь λ – коэффициент пропорциональности, и его можно назвать коэффициентом Варбурга.

С другой стороны, решение уравнения (2.24) с учетом электрохимических параметров приводит к выражению

$$Z_W(j\omega) = k_f(j\omega D_0)^{-1/2} = k_f(\omega D_0)^{-1/2}(1-j), \quad (2.26)$$

что позволяет установить соотношение между параметром λ структурного элемента W и электрохимическими параметрами

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2}, \quad (2.27)$$

где k_f - константа скорости окислительной реакции, которая протекает на электродной поверхности, а D_0 - коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества.

При протекании окислительно-восстановительной реакции импеданс определяется константами скорости как окисления k_f , так и восстановления k_b , а также коэффициентами диффузии D_0 и D_R . В этом случае

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2} + k_b D_R^{-1/2} \quad . \quad (2.28)$$

Видно, что раздельное определение этих четырех электрохимических параметров лишь на основе импедансного анализа невозможно. На рис.2.24 показана диаграмма импеданса Варбурга.

Следует отметить, что диффузионный импеданс типа Варбурга имеет одну особенность, связанную с его аддитивностью, которая предопределена в исходной гипотезе. Эта гипотеза предполагает и устанавливает, что моделируемая линейная диффузия полубесконечна, т.е. условия эксперимента таковы, что исследуемый синусоидальный режим диффузионного процесса никогда не достигает границы диффузионного слоя. Так как в реальных объектах слои с бесконечной толщиной не существуют, то использование такой модели означает лишь, что исследуемые синусоидальные частоты недостаточно низки, чтобы обеспечить проникновение диффузионной синусоидальной волны до границы реального диффузионного слоя.

Из такой постановки вытекает два следствия:

1. экстраполяция диффузионного импеданса Варбурга на частоту $\omega \rightarrow 0$, т.е. на постоянный ток, является незаконной. Она противоречит постановке, из которой выведен этот элемент, и поэтому, приводит к ошибочным результатам.

2. импедансный элемент Варбурга имеет определенный вход, но не имеет выхода, т.е. он имеет нулевую аддитивность на выходе. Это следует из априорного принятия полубесконечной диффузии, т.е. того, что синусоидальная волна не доходит до конца диффузионного слоя. Следовательно, она не может затронуть процессы, которые следуют за диффузией, и в таком случае присоединение другого элемента после элемента Варбурга нелогично и ошибочно. Данная особенность элемента W часто забывается, что приводит к принципиально ошибочным результатам.

Конечный диффузионный импеданс. Этот элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. По традиции в литературе он обозначается как BW .

Решение этой задачи имеет следующий вид:

$$Z_{BW}(j\omega) = R_{ct} k_f (j\omega D_0)^{-1/2} \operatorname{th}(j\omega \delta_N^2 / D_0)^{1/2}, \quad (2.29)$$

где R_{ct} – сопротивление переноса заряда, k_f – константа скорости окислительной реакции, D_0 – коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества; δ_N – толщина диффузионного слоя Нернста.

Конечный диффузионный импеданс имеет интересные свойства. При $\omega \rightarrow \infty$ импеданс элемента BW (3.14) стремится к импедансу Варбурга Z_W (2.25). То же соотношение справедливо и для $\delta_N \rightarrow \infty$, причем Z_{BW} по определению переходит в диффузионный импеданс для полубесконечной диффузии.

При $\omega \rightarrow 0$ импеданс Z_{BW} стремится к конечному, вещественному значению, что демонстрирует эквивалентность между ограниченным диффузионным процессом и конечной проводимостью. На рис. 2.25 представлена импедансная диаграмма такого элемента BW . Видно, что при высоких частотах диаграмма хорошо аппроксимируется линейной диаграммой импеданса Варбурга. С уменьшением частоты диаграмма описывает небольшой «горб» над линией W , после чего плавно, почти по траектории полуокружности, снижается до предельного значения при $\omega \rightarrow 0$.

Следует отметить, что с точки зрения модели элемент BW является трехполюсником, имеющим вход, выход и общий ноль (заземление).

Физический смысл элемента BW заложен в уравнении (2.29). Элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. При этом определении заранее принимается, что действительный профиль диффузии замене линейным профилем с эквивалентной толщиной (гипотеза

Нернста). Наличие такого упрощенного приближения объясняет присутствие упомянутого «горба» на импедансной диаграмме.

Элемент постоянной фазы (CPE)

Элемент постоянной фазы (*CPE*) является обобщенным и универсальным средством для моделирования импеданса обширного класса электрохимических систем. Этот элемент может отражать как экспоненциальное распределение параметров данной электрохимической реакции, связанной с преодолением энергетического барьера при переносе заряда и массы, так и импедансное поведение, вызванное фрактальной структурой поверхности исследуемого электрода. С другой стороны, *CPE* может представлять собой формальное описание, которое дает лишь внешнее, качественное подобие с импедансом объекта более сложной физической природы.

В этом случае *CPE* является самой простой моделью, которая лишь формально аппроксимирует более сложное распределение параметров объекта. Вот почему поиски физического смысла в этих случаях полностью несостоятельны.

В самом общем смысле поведение элемента *CPE* можно рассматривать как проявление свойств фрактальности в пространстве частот. Таким, например, является случай диффузии, управляемой неидеальным вторым законом Фика.

Самое простое описание импеданса элемента с постоянной фазой можно выразить как

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (2.30)$$

где A – фактор пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение.

Для целых значений $n=1, 0, -1$ элемент *CPE* вырождается до классических элементов с сосредоточенными параметрами C, R, L . Для $n=0.5$ *CPE* дает импеданс Варбурга в чистом виде. Для промежуточных значений n *CPE* описывает различный тип частотного распределения, аппроксимирующего поведение C, R, L и W с распределенными параметрами. Это еще раз подчеркивает тот факт, что элемент *CPE* имеет высокую степень обобщенности, т.е. он может моделировать как элементы с сосредоточенными параметрами, так и элементы, параметры которых подчиняются определенному закону распределения.

На рис. 2.26. показаны многообразие импедансного поведения элемента CPE , а также его некоторые основные свойства моделирования в зависимости от значения экспоненциального фактора n .

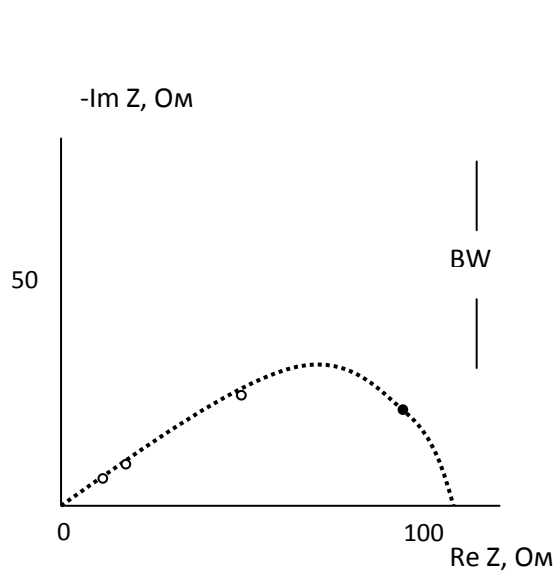


Рис.2.25. Импедансная диаграмма конечного элемента Варбурга (BW) для случая конечной диффузии

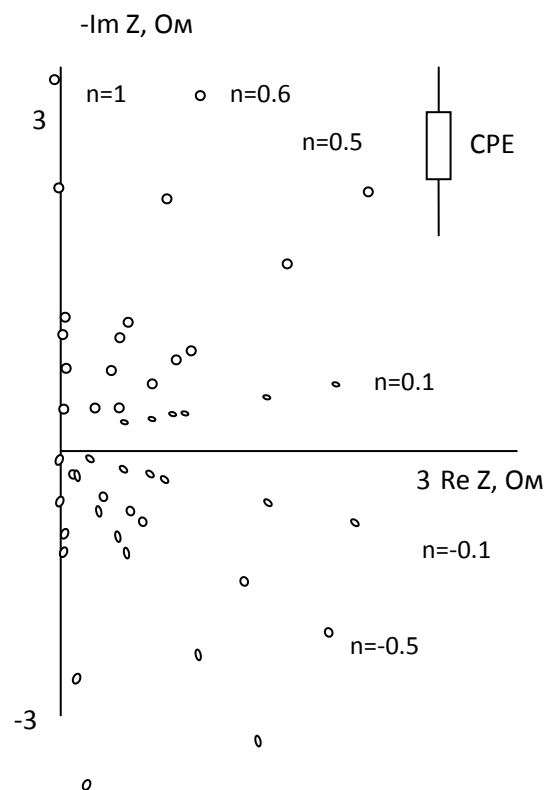


Рис.2.26. Импедансные диаграммы элемента постоянной фазы CPE в зависимости от экспоненциального фактора n $A=1$.

Очевидно, что для $n = 1 - \varepsilon$, где $0 \ll \varepsilon < (0.1-0.2)$ (область C) CPE дает импеданс чистого или распределенного емкостного элемента. Для $n = 0.5 \pm \varepsilon$ (область W), CPE моделирует импеданс идеальной или деформированной диффузии. Для $n = 0 \pm \varepsilon$ (область R), CPE описывает импеданс чистого или распределенного (искаженного) резистивного элемента. Здесь следует подчеркнуть, что даже при очень малых отклонениях n от нуля CPE отражает частотную зависимость, хотя и небольшую.

Для $n = -1 \pm \varepsilon$ (область L) CPE моделирует импедансное поведение чистого или искаженного индуктивного элемента. Более трудным для физического толкования является случай для $n = -0.5 + \varepsilon$, который оказывается формально квадратурным случаем чистого импеданса Варбурга. Случаи отрицательных значений n можно связать с поведением диссипативного элемента, аккумулирующего индуктивную энергию.

Коэффициент A имеет формальное значение фактора пропорциональности, однако для целых или дробных значений n A приобретает определенный физический смысл и размерность емкости (C), коэффициента Варбурга (λ), сопротивления (R) и индуктивности (L).

В ряде случаев элемент CPE описывает естественное физическое поведение комплексной проводимости в объеме твердого или полимерного электролита. Множество экспериментов подтверждает это поведение. Необходимо отметить, что CPE представляет собой полубесконечный элемент, подобный элементу W . Заранее принимается, что CPE моделирует импеданс однородного слоя бесконечной толщины, т.е. с толщиной, существенно превышающей глубину проникновения синусоидальной волны, определенной самой низкой экспериментальной частотой.

Вопрос об аддитивности для элемента CPE требует особого рассмотрения. В общем случае как полубесконечный элемент CPE имеет только вход, по отношению к которому существует полная аддитивность. В этом смысле CPE не имеет выхода, т.е. не обладает аддитивностью на выходе. Отклонение от этого правила проявляют CPE с целыми значениями коэффициента n и тогда CPE превращается в элемент с сосредоточенными параметрами, имеющий стандартную аддитивность.

При расширении диапазона в области низких частот, однако, наблюдаются значительные отклонения от поведения чистого CPE . Одно из важных объяснений этих отклонений содержится в гипотезе о том, что инфранизкочастотная волна синусоидального возмущения состояния системы проникает все глубже и достигает граничной поверхности объекта, имеющего конечную толщину. Это требует создания теоретической модели элемента с постоянной фазой и с конечной толщиной.

Конечный элемент постоянной фазы (BCP)

Рассмотрим импеданс образца конечной толщины, элементарный объем которого имеет комплексную проводимость, описываемую элементом постоянной фазы CPE .

Если принять, что объем образца однороден по отношению к импедансу и что при постоянном токе образец имеет конечную проводимость, то можно сформулировать следующие три допущения:

- проводимость элементарного объема представляет собой CPE

$$y_i(j\omega) = a_i(j\omega)^{n_i}, \quad (2.31)$$

где $y_i(j\omega)$ - объемная проводимость отрезка с порядковым номером i ; a_i и n_i – параметры модели CPE;

- объем однороден, следовательно,

$$y_i(j\omega) = y_{i\pm 1}(j\omega); a_i = a_{i\pm 1}; n_i = n_{i\pm 1} \quad (2.32)$$

- для постоянного тока проводимость является конечной, т.е.

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(j\omega) = R_0 \quad (2.33)$$

Эти три допущения достаточны для полного определения задачи и для вывода формулы, описывающей импеданс элемента рассматриваемого типа (BCP). Решение этой задачи приводит к выражению для импеданса BCP

$$Z_{BCP}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n} th(R_0 A(j\omega)^n) \quad (2.34)$$

Это выражение представляет в явном виде импеданс ограниченного элемента с постоянной фазой и конечной проводимостью при $\omega \rightarrow 0$.

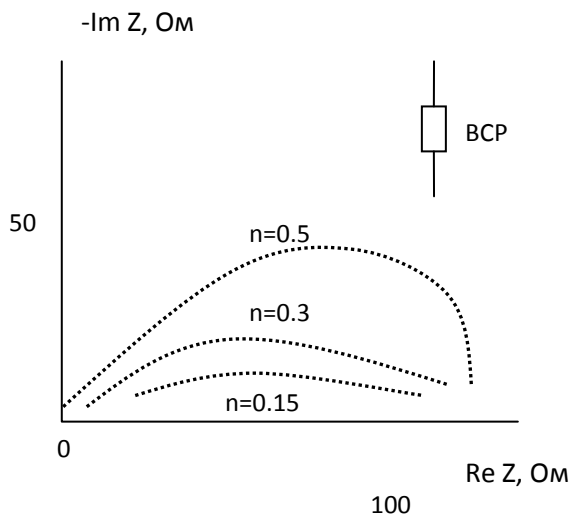


Рис.2.27. Импедансная диаграмма конечного элемента постоянной фазы BCP в зависимости от экспоненциального фактора n .

На рис. 2.27. показано типичное импедансное поведение элемента BCP, полученное на основе аналогичного выражения (2.34). Рассмотрим некоторые основные свойства элемента BCP.

Обобщение импеданса CPE. При достаточно высоких частотах импеданс BCP соответствует классическому элементу постоянной фазы (CPE). На основе численного исследования, при максимальной скалярной ошибке в 1%, получено следующее эмпирическое соотношение для граничной частоты в высокочастотной области:

$$\omega_1 \approx \left[2.7 / (AR_0) \right]^{1/n} \quad (2.35)$$

Обобщение импеданса элемента активного сопротивления R . Для частот ниже определенной граничной частоты импеданс BSP (2.34) можно свести с определенной точностью к чистому сопротивлению.

Численное исследование показывает, что для $\varepsilon < 1\%$ получается аналогичная эмпирическая зависимость для нижней граничной частоты

$$\omega_2 \approx \left[0.14 / (AR_0) \right]^{1/n} \quad (2.36)$$

Обобщение для импеданса диффузии в слое с конечной толщиной.

Аналогично элементу CPE , который как обобщенный элемент может описывать импеданс диффузии в слое с бесконечной толщиной, элемент BSP может моделировать для $n=0.5$ импеданс диффузии в слое с конечной толщиной (конечный диффузионный импеданс элемента BW).

Из выражения для импеданса элемента BSP (3.19) при $n=0.5$ получается уравнение (2.29) для элемента BW .

Сравнение соотношений (3.20) и (3.21) показывает, что диапазон поведения типа BSP является достаточно широким – больше двух декад для диффузионного поведения ($n=0.5$) и больше пяти декад для классического импеданса Де Леви, применимого к цилиндрическим пористым структурам.

2.3.2 Основные структуры импедансных моделей

Описанные структурные элементы моделируют импеданс отдельных элементарных электрохимических процессов. В реальных системах эти явления не существуют самостоятельно, а являются частью целостного процесса, который может включать как ряд электрохимических явлений, так и сопутствующие им химические, физические или электрические явления.

Так как импеданс представляет собой внешнее, интегральное проявление, которое отражает определенным способом поведение всей системы, то для целей импедансного моделирования необходимо строить модельные структуры, составленные из отдельных элементов.

С точки зрения системного анализа существуют три основные структуры, которые будут рассмотрены последовательно.

Модель Максвелла

Эта модель состоит из параллельных ветвей, причем каждая ветвь имеет свою собственную структуру (рис. 2.28). Физический смысл модели Максвелла можно интерпретировать как изображение одновременно протекающих параллельных явлений.

Из этого следует основное применение структуры Максвелла для моделирования параллельных явлений или реакций.

Импеданс этой модели можно представить в виде:

$$Z_{MAXT} = \left\{ r^{-1} + j\omega C_1 + \sum [r_i + (j\omega C_i)^{-1}]^{-1} \right\}^{-1} \quad (2.37)$$

Лестничная модель (Ladder)

Структура этой модели (рис. 3.13) описывает обратный случай – протекание последовательных, взаимно обусловленных процессов. Такова ситуация для всех многоступенчатых электрохимических реакций, которые протекают на границе раздела электрод/электролит. Учитывая наличие объемной проводимости электролита и емкость двойного слоя в соответствии с основной рабочей гипотезой об аддитивности фарадеевского тока и тока заряжения двойного слоя, мы должны дополнить структуру модели еще одной ступенью, отражающей эти явления. Лестничная структура является основной при моделировании импеданса электродов в жидких электролитах.

Общий импеданс структуры этого типа может быть представлен в так называемой первой кауэровой форме:

$$Z_{LADD} = r + \frac{1}{j\omega C + \frac{1}{r + \frac{1}{j\omega C + \dots}}}, \quad (2.38)$$

где через r обозначены продольные элементы в структуре рис.2.29, а через C – поперечные элементы. В общем виде уравнение (2.38) можно представить в следующем виде:

$$Z_{i+1} = r_{i+1} + (j\omega C_{i+1} + Z_i^{-1})^{-1} \quad (2.39)$$

Структура этой модели (рис. 2.30) состоит из последовательно связанных звеньев, каждое из которых моделирует конечную проводимость с соответствующей постоянной времени. Эта модель находит основное применение при описании проводимости (импеданса) в объеме твердых поликристаллических электролитов, которым свойственна неомогенность, т.е. каждому элементарному, локальному объему присущи определенная проводимость и собственная постоянная времени. Так, при применении модели Войта возможно учесть предполагаемое или экспериментально определенное дискретное распределение этих параметров.

Для этой модели импеданс имеет вид:

$$Z_{\text{ВОИТ}} = \sum_{i=1}^n (r_i^{-1} + j\omega C_i)^{-1} \quad (2.40)$$

Описанные три основные структуры являются базисными. При моделировании реальных объектов, с целью полного отражения природы протекающих явлений, возникает необходимость в использовании смешанных структур, т.е. комбинаций из описанных выше трех структур.

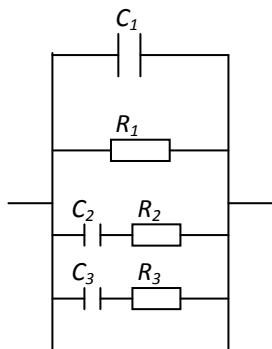


Рис.2.28. Модель Максвелла

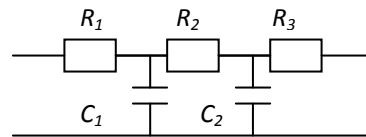


Рис.2.29. Лестничная модель

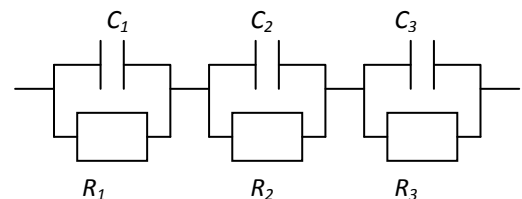


Рис.2.30. Модель Войта

Как видно из схематического изображения основных модельных структур, они построены из отдельных элементов, связанных определенным способом между собой. При этом могут быть выделены два основных типа связей – последовательные и

параллельные, в зависимости от того, какие величины при этом типе связи суммируются – импедансы или же адмиттансы (проводимости). Лестничная структура несколько специфична – она состоит из последовательно чередующихся параллельных и последовательных связей.

При построении модельных структур из базисных электрохимических импедансных элементов необходимо учитывать их аддитивность, о чем уже говорилось ранее. Некоторые из элементов, основанные на применении подхода длинных линий являются ассиметричными, т.е. имеют обособленные вход и выход, причем аддитивность на выходе подчиняется более сложным зависимостям.

Другие элементы, которые моделируют полубесконечные пространственные процессы, имеют только вход, т.е. по отношению к выходу они не имеют никакой аддитивности. Поэтому последовательное подключение следующих за ними элементов незаконно, так как противоречит допущениям, принятым при выводе соответствующих элементов. Это ведет к ошибочным результатам.

2.2.3. Некоторые структурные модели электрохимических систем

Для целостного моделирования импеданса электрохимических процессов необходимо построение соответствующих модельных структур. Описание этих структур имеет существенное значение для импедансного анализа, который включает процедуры моделирования и симуляции, идентификации, а также и построение базы знаний, включающей теоретические и экспериментально определенные импедансные модели. Для этих целей необходимо, чтобы модельное описание отвечало некоторым основным требованиям. С одной стороны, оно должно нести в себе информацию о структуре и параметрах модели, с другой, должно быть удобным для компьютерной обработки, решения и хранения.

Использование математических уравнений, отражающих в явном виде модельный импеданс, не всегда возможно, так как они могут быть выведены только для ограниченного числа простых импедансных моделей.

Использование эквивалентных схем в смысле электрохимических схем имеет то существенное удобство, что они отражают прямым, графическим образом структуру модели.

Моделирование процессов в ячейках с твердыми электролитами требует построения сложных эквивалентных схем (рис. 2.31). Основная задача исследования при этом сводится к построению эквивалентной схемы, адекватно отражающей

электрохимические процессы в ячейке, а также к расчету различных омических и емкостных параметров этой схемы. При проведении измерений по мостовой схеме на постоянной частоте можно получить лишь результирующие значения R и C ячейки, отражающие в обобщенном виде всю совокупность происходящих процессов. Более полную информацию можно получить, при изучении частотных зависимостей R и C .

При последовательном соединении сопротивления и емкости (рис. 2.32), величины E_1 и E_2 представляют собой соответствующие падения напряжения. Полное падение напряжения в цепи E складывается из падений на двух участках:

$$E = E_1 + E_2 \quad (2.41)$$

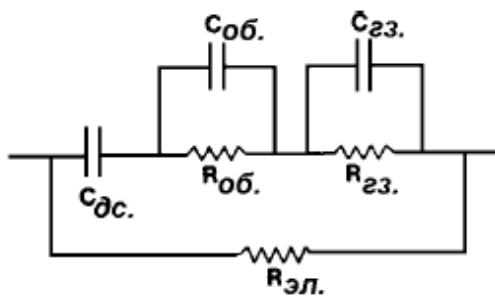


Рис.2.31. Эквивалентная схема для поликристаллического твердого электролита

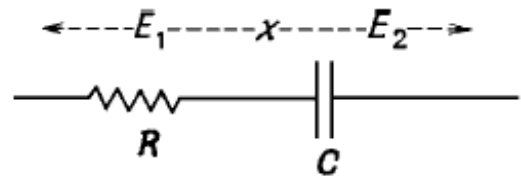


Рис.2.32. Последовательное соединение сопротивления и емкости

Емкостное сопротивление является мнимой величиной, так как содержит множитель j . Это означает, что между синусоидальным напряжением и током имеется сдвиг по фазе на 90° , (ток опережает напряжение на 90°). Следовательно, полное сопротивление Z (*импеданс*) цепи определяется выражением

$$Z = R + \frac{1}{jC\omega} = R - \frac{j}{C\omega} \text{ или } Z = Z' - jZ'', \text{ где } Z' = R, Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (2.42)$$

При параллельном соединении R и C (рис. 2.33), складывая обратные величины омического и емкостного сопротивлений, рассчитывают обратную величину импеданса $Y = 1/Z^* = (1/R) + jC\omega$ - *адмиттанс* цепи. Так же как импеданс, он разделяется на действительную и мнимую части:

$$Y = Y' + jY'' \quad (2.43)$$

где $Y' = 1/R$, $Y'' = \omega C$

Импеданс для схемы, изображенной на рис. 2.31, можно представить как обратную величину адмиттанса:

$$Z = (Y)^{-1} = \left[\left(\frac{1}{R} \right) + jC\omega \right]^{-1} = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R(1 - jRC\omega)}{(1 + jRC\omega)(1 - jRC\omega)} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - jR \frac{RC\omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (2.44)$$

Откуда

$$Z' = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} \text{ и } Z'' = \frac{RC\omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (2.45)$$

Формулы для вычисления импеданса и адмиттанса могут быть выведены для любого сочетания омических сопротивлений и емкостей, однако сложность этих

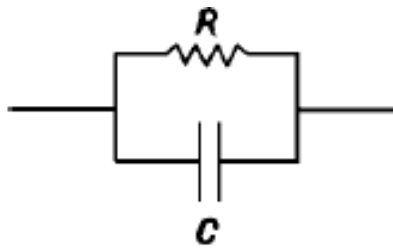


Рис. 2.33. Параллельное соединение сопротивления и емкости

соотношений резко возрастает с увеличением числа составляющих RC-элементов. Эквивалентная схема, моделирующая электрическое поведение монокристалла твердого электролита с двумя блокирующими электродами (рис. 2.34), характеризуется импедансом Z и адмиттансом Y , которые могут быть вычислены по формулам:

$$Z = \left(\frac{1}{R} + jC_1\omega \right)^{-1} + \frac{1}{jC_2\omega} \quad (2.46)$$

$$Y = \left[\left(\frac{1}{R} + jC_1\omega \right)^{-1} + \frac{1}{jC_2\omega} \right]^{-1} \quad (2.47)$$

В качестве примера ниже приведены годографы для различных эквивалентных схем.

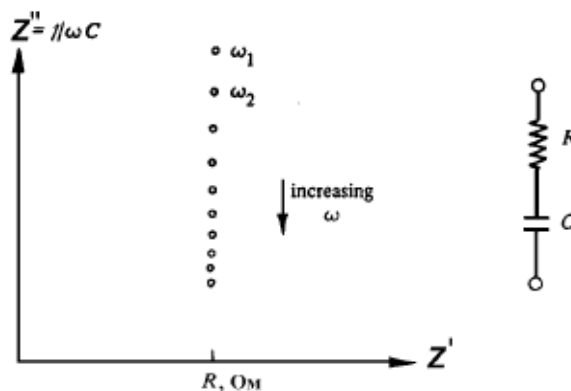


Рис.2.34. Импеданс ячейки с последовательным соединением R и C .

Схема I. Для последовательно соединенных сопротивления и емкости импеданс записывается в виде:

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C}, \quad Z' = R, \quad Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (2.48)$$

Ясно, что годограф импеданса представляет прямую линию (рис. 2.34).

Элементы схемы I могут иметь простой физический смысл. Рассмотрим ионный проводник с одним сортом носителей (катионы или анионы). Сопротивление образца будет чисто омическим, если пренебречь (в первом приближении) геометрической (диэлектрической) емкостью $C = \varepsilon \varepsilon_0 A d^{-1}$. При использовании блокирующих (необратимых) электродов с чисто металлической проводимостью (сопротивление электродов пренебрежимо мало) на межфазных границах электрод/ионный проводник возникает, как известно, двойной электрический слой, который представляет, по сути, конденсатор.

Таким образом, электрохимическую ячейку можно представить в виде последовательно соединенных конденсаторов $C_{ДС}$, характеризующих двойные слои на двух электродах, и омического сопротивления самого образца R . Эта схема легко преобразуется в схему на рис. 2.34, где емкость является некоторой эффективностью границы электрод/образец (тем самым мы предполагаем, что оба контакта имеют идентичную природу, в случае полностью одинаковых контактов эффективная емкость равна половине емкости отдельного контакта).

Схема II для параллельно соединенных сопротивлению и емкости (рис.2.35) описывает реальный диэлектрик с утечкой, т.е. емкость представляет емкость диэлектрика (геометрическую), а R - сопротивление «утечки».

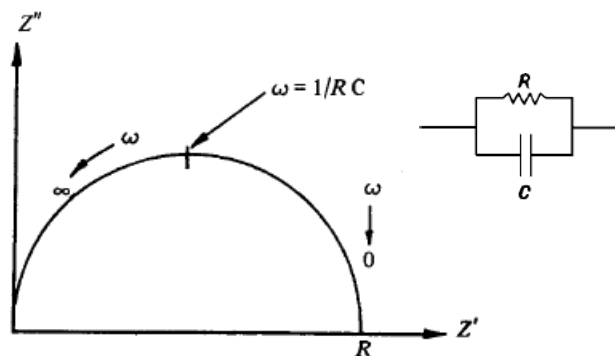


Рис.2.35. Импеданс для параллельного соединения сопротивления и емкости.

Схема III (рис.2.36). Аналитическое выражение для импеданса рассматриваемой цепи имеет достаточно громоздкий вид и трудно поддается анализу, однако качественное поведение годографа импеданса можно описать, не прибегая к вычислениям. Для высоких частот можно пренебречь влиянием емкости C_2 (ее комплексное сопротивление мало по сравнению с R), и получаем стандартную схему II. Поэтому высокочастотная часть годографа – это полуокружность радиуса $R/2$, проходящая через начало координат. В низкочастотном пределе ($\omega \rightarrow 0$) наоборот, можно пренебречь влиянием емкости C_1 (очень большой импеданс $1/\omega C_1$), и получаем схему I. В этом случае спектр импеданса выглядит как вертикальная прямая, проходящая через точку $(R, 0)$.

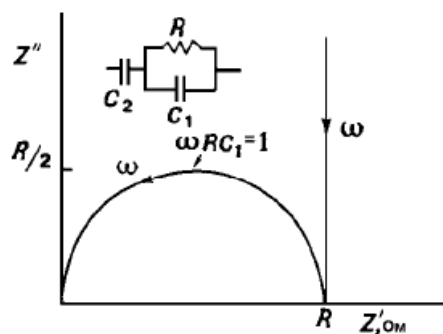


Рис. 2.36. Импеданс и эквивалентная схема ячейки из твердого электролита с блокирующими электродами без учета сопротивления границ зерен

электродами.

Схема может применяться для описания электрохимических ячеек с учетом геометрической емкости. Сопротивление R отвечает сопротивлению образца, емкость C_2 – емкость двойного слоя, C_1 – геометрическая емкость ячейки, т.е. емкость образца, заключенного между

Схема IV (рис.2.37). Импеданс рассматриваемой схемы можно представить в виде:

$$Z = R_1 + \frac{1}{(1/R_2 + j\omega C)}, \quad (2.49)$$

$$Z' = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 C^2 R_2^2}, \quad Z'' = \frac{\omega C R_2^2}{1 + \omega^2 C^2 R_2^2} \quad (2.50)$$

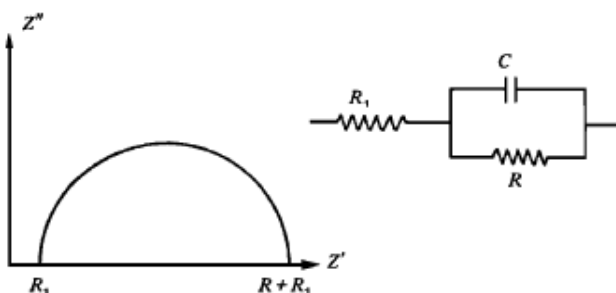


Рис. 2.37. Импеданс и эквивалентная схема ячейки с последовательным соединением сопротивлений и наличием параллельной емкости.

При высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) емкость C шунтирует сопротивление R_2 , т.е. импеданс представлен одной точкой с координатами $(R_1, 0)$. При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) общий импеданс цепи будет определяться параллельной цепочкой (R_2, C) с учетом смещения по активной составляющей на частотно-независимую величину R_1 , т.е. годограф будет иметь вид полуокружности, смещенной вправо от начала координат на величину R_1 .

Физическая интерпретация схемы может заключаться в следующем. Предположим, что мы используем не полностью блокирующие электроды; т.е. через границу может протекать электрический ток, соответственно, наш двойнослойный конденсатор имеет утечку. Таким образом, сопротивление R характеризует сопротивление, связанное с протеканием реакции на границе электрод/электролит.

Для случая последовательного соединения двух параллельных цепочек из емкости и сопротивления можно получить либо частично перекрывающиеся, либо неперекрывающиеся окружности. В случае, если постоянные времени $\tau = RC$ для двух цепочек существенно различаются, то окружности не перекрываются (рис. 2.38, а). Если τ_1 и τ_2 различаются незначительно, наблюдается перекрывание полуокружностей (рис. 2.38, б).

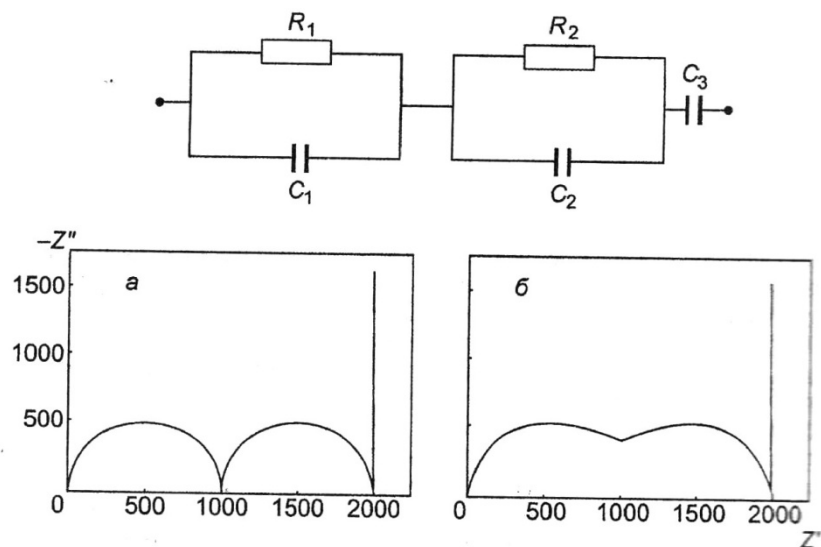


Рис. 2.38. Импеданс и эквивалентная схема ячейки с двумя параллельными цепочками.

Значительно более сложные эквивалентные схемы необходимы для описания систем, где электроды хотя бы частично не являются блокирующими (схема V, рис. 2.39, 2.40). Под воздействием переменного тока в приэлектродном пространстве образуется зависящий от времени (от частоты смены направления тока) диффузионный слой. Процессы окисления-восстановления на поверхностях электродов связаны с диффузионной доставкой/отводом ионов из или в объем раствора. В этом случае дополнительно возникает импеданс Варбурга, обозначаемый специальным символом W , который подразумевает последовательное соединение сопротивления R_D и емкости C_D , зависящих от частоты ω .

Схема V.

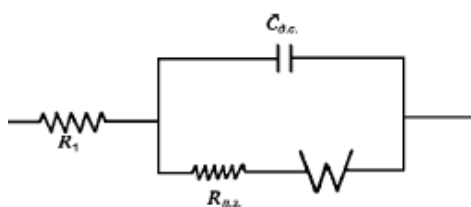


Рис. 2.39. Эквивалентная схема для электрода с емкостью двойного слоя $C_{д.с.}$ и некомпенсированным сопротивлением раствора R_1 . Сопротивление реакции складывается из сопротивления переноса

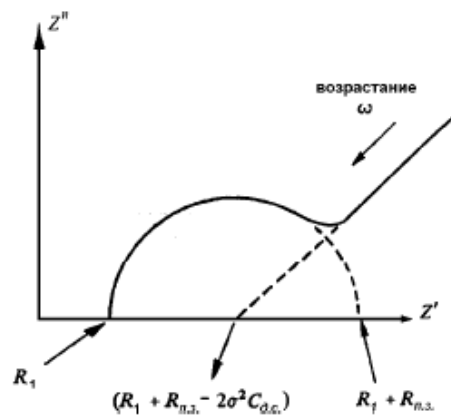


Рис. 2.40. Импедансная диаграмма для эквивалентной схемы на рис. 2.38.

заряда $R_{n.з.}$ и импеданса Варбурга W .

В данном случае полуокружность имеет центр $Z' = R_1 + R_{n.з.} / 2$ с радиусом $R_{n.з.}/2$. График в целом демонстрирует как наличие кинетического контроля (полуокружность), так и диффузионно контролируруемую область (прямая линия с единичным наклоном). Вид диаграммы может изменяться в зависимости от исследуемой системы и режима измерений. В пределе на графике фиксируется только одна из двух рассмотренных областей.

Схема VI.

Достаточно часто экспериментальные зависимости годографов импеданса имеют вид полуокружностей с центром, лежащим ниже оси абсцисс. Для их описания используют элемент CPE. Пример такой зависимости приведен на рис. 2.41.

Выбор эквивалентных схем – наиболее сложный момент при использовании рассматриваемого метода. Одному и тому же виду годографа могут соответствовать несколько схем с различными значениями входящих в них элементов. Например, несколько электрических схем имеют одинаковые частотные зависимости импеданса. Такая неоднозначность несколько снижает значение информации, получаемой в ходе обработки экспериментальных данных.

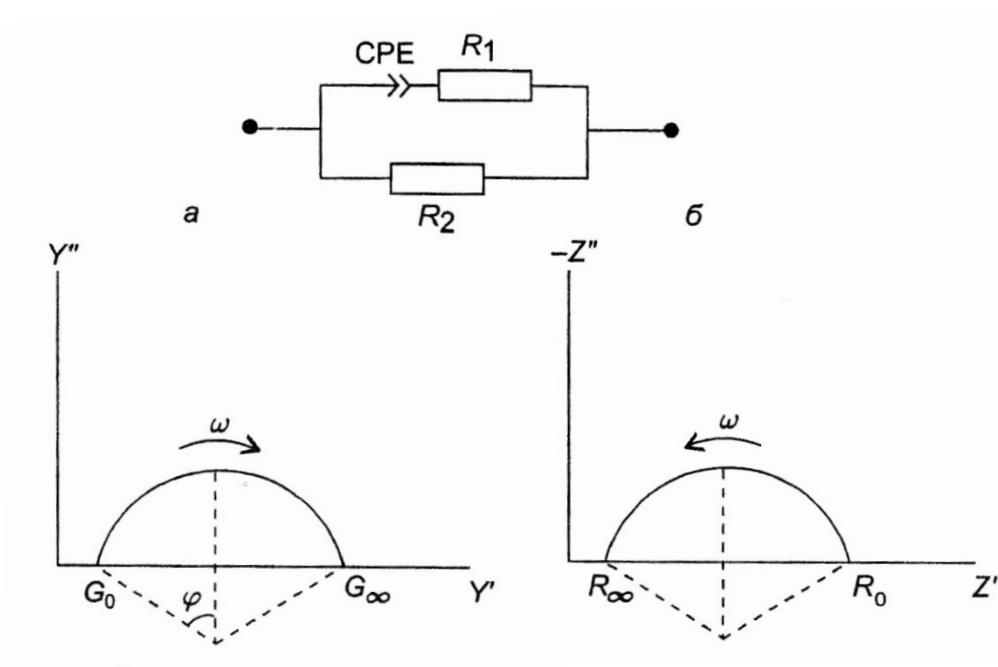


Рис. 2.41. Эквивалентная схема с элементом CPE и годографы адмиттанса (а) и импеданса (б)

Тем не менее, в большинстве случаев с учетом имеющейся дополнительной информации об особенностях исследуемых материалов и ячеек выбор адекватной эквивалентной схемы практически однозначен.

3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА И ПАРЦИАЛЬНЫХ ПРОВОДИМОСТЕЙ

Существуют методы, позволяющие определять суммарные числа переноса ионных либо электронных носителей (метод ЭДС, поляризационный метод), а также методы по измерению парциальных чисел переноса (метод Тубандта, определение t_k из данных по самодиффузии, частично – поляризационный метод).

3.1. Метод Тубандта

Это первый метод измерения чисел переноса в ионных кристаллах, он представляет собой модификацию известного метода определения t_k в растворах электролитов по Гитторфу. Схема организации ячейки приведена на рис.3.1.

В классическом варианте, по крайней мере, один из электродов обратим к одному из компонентов исследуемого вещества. Второй электрод является инертным (Pt). Количество электричества, прошедшее через систему, измеряется кулонометром (К). В самом общем случае количество электричества может быть рассчитано как $Q_o = i\tau$, либо интегрированием зависимости $i=f(\tau)$.

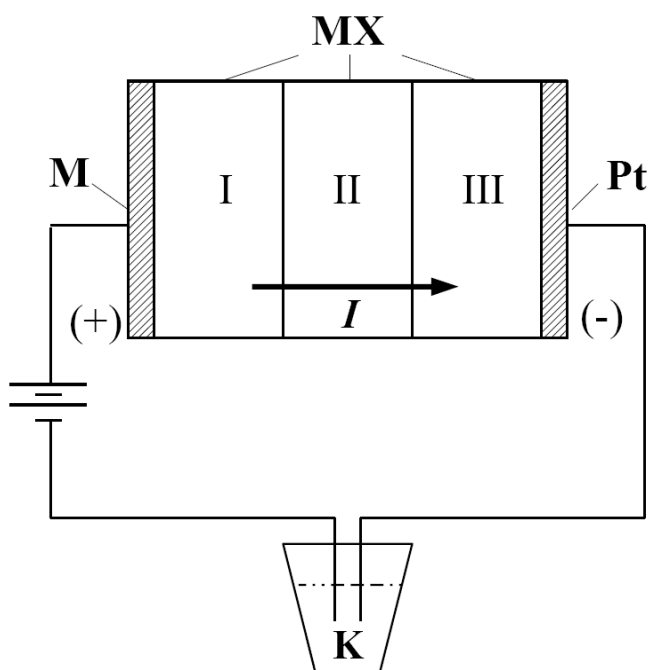


Рис.3.1. Схема ячейки для измерения чисел переноса электролита MX по Тубандту

Если через ячейку прошло Q_o кулонов электричества, то в соответствии с законом Фарадея на аноде растворится количество металла M , равное

$$\Delta m_A = -\mathcal{E}_M Q_o (t_M + t_X), \quad (3.1)$$

где \mathcal{E}_M – электрохимический эквивалент металла, t_M и t_X – числа переноса катионов и анионов. Если электронная проводимость мала, то $t_M + t_X = 1$, и

$$\Delta m_A = -\mathcal{E}_M Q_o. \quad (3.2)$$

Изменение веса таблетки I складывается из количества M , перешедшего из анода, количества ионов X , пришедших от катода $(\mathcal{E}_X t_X) Q_o$, и количества ионов M , ушедших к катоду $(\mathcal{E}_M t_M) Q_o$, т.е.

$$\Delta m_I = (\mathcal{E}_M + \mathcal{E}_X t_X - \mathcal{E}_M t_M) Q_o = (\mathcal{E}_M + \mathcal{E}_X) t_X Q_o, \quad (3.3)$$

а поскольку $(\mathcal{E}_M + \mathcal{E}_X) = \mathcal{E}_{MX}$, то

$$\Delta m_I = \mathcal{E}_{MX} t_X Q_o. \quad (3.4)$$

Через правую и левую границу таблетки II пройдет в разных направлениях одинаковое число ионов обоих сортов: $\mathcal{E}_X t_X$ – из III в II и далее в I, $\mathcal{E}_M t_M$ (или $(\mathcal{E}_M t_M) Q_o$) – из I в II и далее в III. В результате

$$\Delta m_{II} = 0. \quad (3.5)$$

Изменение веса таблетки III определяется совместно с катодом. В соответствии с законом Фарадея на катоде выделится $\mathcal{E}_M Q_o$ металла. На эту же величину уменьшится вес секции III. Одновременно из III в II перейдет $\mathcal{E}_M t_M$ ионов металла, а обратно $\mathcal{E}_X t_X$ неметалла. Поэтому получим:

$$\Delta m_{III,K} = (\mathcal{E}_M - \mathcal{E}_M + \mathcal{E}_M t_M - \mathcal{E}_X t_X) Q_o = [\mathcal{E}_M - (\mathcal{E}_M + \mathcal{E}_X) t_X] Q_o \quad (3.6)$$

или

$$\Delta m_{III,K} = (\mathcal{E}_M - \mathcal{E}_{MX} t_X) Q_o. \quad (3.7)$$

Таким образом, по изменению веса секций и электродов можно определять парциальные числа переноса ионов. На рис.3.2. приведена диаграмма изменения массы секций для гипотетического кристалла MX (предполагается, что $\mathcal{E}_M \approx \mathcal{E}_X$).

Если электролит имеет и электронную проводимость, то это скажется на изменении массы анода, которое составит

$$\Delta m_A = -\mathcal{E}_M Q_o t_{\text{ион}} . \quad (3.8)$$

Если к ячейке приложено напряжение, превышающее потенциал разложения, то на аноде возможно выделение неметалла.

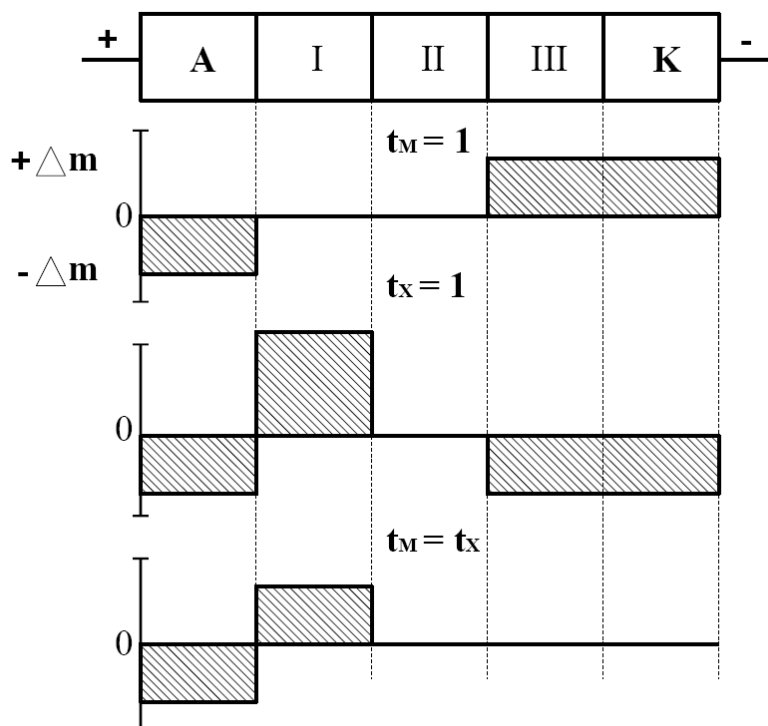


Рис.3.2. Диаграмма изменения массы таблеток в опыте по Тубандту

Для оксидных соединений измерения проводят при высоких температурах. В этих условиях подобрать электрод, обратимый по катионам (за исключением фаз типа $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), не удастся, поэтому используют обратимый по кислороду (Pt) электрод. Для уменьшения сопротивления ячейки можно использовать только две таблетки. Изменение массы электродов в ячейке:



не происходит. Однако зачастую электроды припекаются к таблеткам, поэтому перед опытом электроды взвешивают.

Если опыты проводят в кислородсодержащей атмосфере, то при электролизе МО выделения М нет, но вес катодной секции увеличится, а анодной уменьшится на величину, равную весу М, перенесенного слева направо. Общую долю ионной проводимости $\sum t_{\text{ион}}$ можно определить или независимо (методом ЭДС), или по количеству кислорода, выделившегося на аноде. В последнем случае приэлектродные пространства должны быть разделены, что значительно усложняет экспериментальное оформление ячейки.

Токи, проходящие через ячейку, должны быть не менее 10^{-3} А, иначе заметное изменение веса секций электролита происходит за слишком большое время. Однако при увеличении времени, как и температуры опыта, возрастает вероятность спекания секций электролита, что осложняет их разделение для последующего взвешивания. Поэтому оптимальные условия опыта подбираются экспериментально.

Метод Тубандта успешно может быть применен для определения малых величин катионных чисел переноса $t_M = 10^{-5} - 10^{-4}$ в фазах с высокой долей электронной проводимости Cu_2O , NiO , MnO , FeO , CoO , TiO_2 .

В эксперименте организуется аналогичная ячейка (рис.3.3).

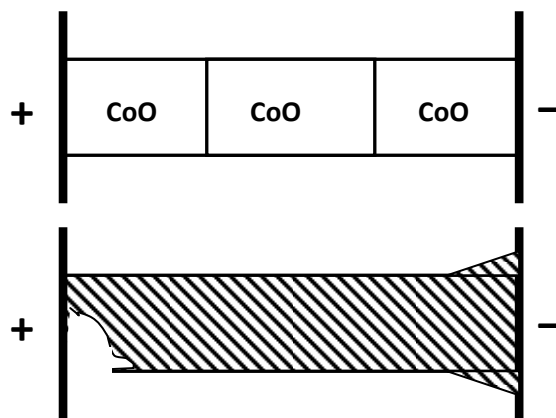


Рис.3.3. Схема ячейки для измерения чисел переноса в CoO до и после проведения эксперимента.

Прохождение через данную систему постоянного тока плотностью 0.22 А/мм^2 в течение 160 часов приводит к значительному утолщению катодной секции и обеспечивает значимые изменения ее массы. Если за время τ через оксид проходит электрический ток i , то числа переноса катионов могут быть найдены в соответствии с формулой:

$$t_k = \frac{Q_k}{i\tau} = \frac{\Delta m}{M_{\text{MO}}} \cdot \frac{Z_k F}{i\tau} = \frac{\rho S \Delta l}{M_{\text{MO}}} \cdot \frac{Z_k F}{i\tau}, \quad (3.10)$$

где Q_k – количество электричества, переносимое ионами сорта k , F – число Фарадея, Z – заряд ионов k -сорта, Δm – изменение веса катодной секции, M_{MO} – молекулярная масса оксида, ρ – плотность оксида, S – площадь, соответствующая электродному смещению, Δl – высота смещения.

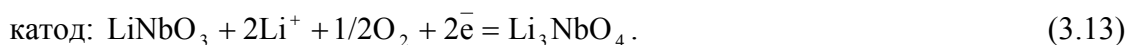
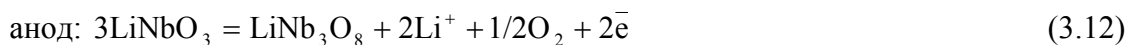
Эту же методику можно использовать для исследования и более сложных оксидных соединений, однако интерпретация результатов становится при этом весьма непростой задачей и требует дополнительных, независимых сведений об исследуемых материалах.

В качестве примера рассмотрим результаты опытов по дифференциации ионной проводимости ниобата лития $LiNbO_3$. При пропускании тока через трёхсекционную ячейку



зафиксирована убыль массы анодной секции и увеличение массы катодной секции (рис.3.4, табл.3.1).

После опыта на приэлектродных поверхностях монокристаллов $LiNbO_3$ было обнаружено появление белых непрозрачных областей. Проведённый рентгенофазовый анализ этих областей показал наличие в католите фазы Li_3NbO_4 , а в анолите – фазы $LiNb_3O_8$. Таким образом, при пропускании через ячейку (3.11) постоянного тока от анода к катоду двигаются ионы лития. Основываясь на картине изменения массы и данных РФА, процессы на электродах можно описать следующими реакциями:



В процессе опыта платиновый катод разрушался, на нём образовывался зеленовато-чёрный налёт. Из табл.3.1 видно, что сумма прибыли массы католита и катода больше, чем убыль массы анолита. Эти факты свидетельствуют о коррозии катода и образовании на нем платинатов лития. Поэтому расчет числа переноса ионов лития проводится по убыли массы анодной секции, для которой не наблюдалось побочных явлений:

$$t_M = \frac{\Delta m_{\text{эксп}}}{\Delta m_{\text{теор}}} = \frac{\Delta m_{\text{эксп}} \cdot F}{\mathcal{E}_{Li_2O} \cdot i \cdot \tau}, \quad (3.14)$$

$\Delta m_{\text{эксп}}$ – наблюдаемая убыль массы анолита, секций при электролизе LiNbO_3 , $\Delta m_{\text{теор}}$ – теоретическая убыль (если $t_M = 1$), $\mathcal{E}_{\text{Li}_2\text{O}}$ – химический эквивалент, i – сила тока, τ – время, F – число Фарадея.

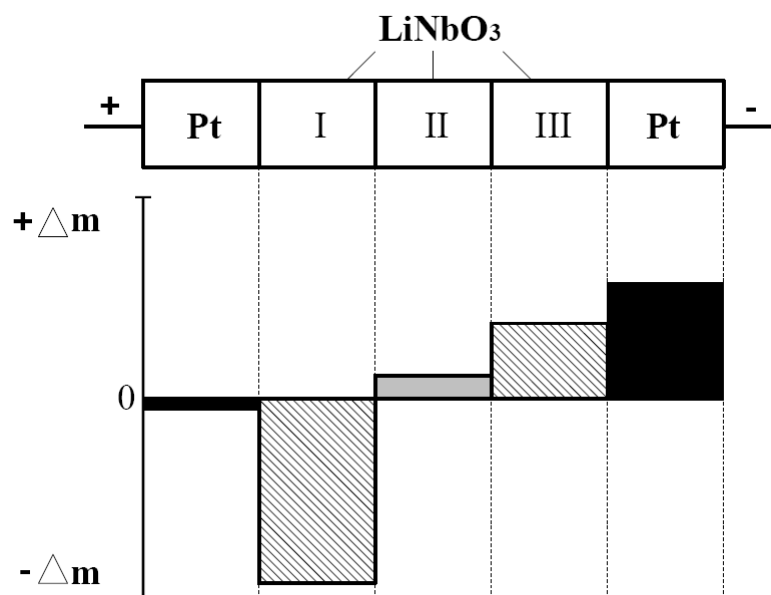


Рис.3.4. Изменение массы секций при электролизе LiNbO_3

Таблица 3.1. Изменение массы секций в опытах по методу Тубандта

для LiNbO_3 (900°C , $U=30-70\text{ В}$, $i=1\text{ мА}$)

	m (до опыта), г	m (после опыта), г	Δm , г
Pt (анод)	0.2768	0.2767	-0.0001
LiNbO_3	0.6633	0.6608	-0.0025
LiNbO_3	0.7405	0.7407	+0.0002
LiNbO_3	0.7524	0.7531	+0.0007
Pt (катод)	0.3120	0.3139	+0.0019

Результаты измерения чисел переноса в керамике ниобата лития представлены в табл.3.2.

Таблица 3.2. Значения чисел переноса лития в LiNbO₃

t, °C	Q, Кл	Δm, г	t _{Li}
750	33	0.0055	1.00
810	19	0.0029	1.00
850	38	0.0089	1.00
900	35	0.0055	1.00
1000	55	0.0064	0.75
1100	170	0.0117	0.44

3.2. Определение чисел переноса по диффузионным данным

Если имеются данные по измерению коэффициента самодиффузии k-го компонента сложного соединения, то, воспользовавшись соотношением Нернста-Эйнштейна, можно с точностью до величины корреляционного множителя рассчитать число переноса этого компонента. Для этого необходимо измерить общую проводимость (σ) исследуемого соединения на переменном токе. В соответствии с формулой Нернста-Эйнштейна для парциальной проводимости, выражение для чисел переноса будет иметь следующий вид:

$$t_k = D_k \frac{C_k (Z_k e)^2}{kT\sigma}, \quad (3.15)$$

где D_k , C_k и Z_k – соответственно коэффициент самодиффузии, концентрация ионов (1/см³) и заряд (равный по величине степени окисления) k-ого компонента.

Обязательным условием использования этой методики является исследование проводимости и диффузии на одних и тех же образцах.

3.3. Поляризационный метод (метод Хебба-Вагнера)

Рассмотрим электрохимическую ячейку



где смешанный ионно-электронный проводник (MX) помещен между электродом, обратимым по ионам М и электронам (металл М), и электродом, обратимым по отношению к электронам (Pt-электрод). Предположим, что приложенная разность потенциалов меньше, чем напряжение разложения.

В первый момент ток будет определяться перемещением ионов и электронов. Однако Pt-электрод является блокирующим (необратимым) по отношению к катионам, а М-электрод – к анионам. В результате произойдет обеднение компонентом М границы II и компонентом Х границы I. Возникший градиент концентрации приведет к диффузии ионов М слева направо, что компенсирует перемещение катионов под действием электрического поля. Аналогичная картина будет наблюдаться и для анионов. Таким образом, ионный ток в ячейке будет блокирован, $i_{\text{ион}} = 0$. Поэтому общий ток в ячейке через некоторое время уменьшится до некоторого постоянного значения. В идеальном случае этот остаточный ток обусловлен перемещением электронных носителей.

Очевидно, что эти поляризационные эффекты не возникнут, если к ячейке приложить переменное напряжение, минимальная частота которого ω_{min} определяется условием:

$$\frac{1}{\omega_{\text{min}}} < \tau_{\text{рел}} \quad (3.17)$$

где $\tau_{\text{рел}}$ – время, необходимое для образования объемного заряда. Поэтому проводимость, измеренная на переменном токе, когда проверено отсутствие зависимости проводимости от частоты, отвечает полной проводимости кристалла.

Описанные эффекты составляют физическую основу так называемого поляризационного метода определения чисел переноса ионов и электронов в соединениях с преимущественно ионной проводимостью $\sigma_{\text{общ}} \approx \sigma_{\text{ион}} \gg \sigma_{\text{эл}}$.

В стационарном состоянии ток, проходящий через ячейку (3.16), определяется соотношением:

$$i = i_e + i_h = \left(\frac{RT}{FL} \right) \{ \sigma_e^o \cdot [1 - \exp(-g)] + \sigma_h^o \cdot [\exp(g) - 1] \}, \quad (3.18)$$

где i , i_e , i_h – общий электронный ток, электронная и дырочная составляющие; L – толщина электролита; σ_e^o , σ_h^o – парциальные электронная и дырочная проводимости вещества MX в условиях равновесия с М; $g = EF/RT$.

Уравнение (3.18) показывает, что относительный вклад электронов и дырок меняется в зависимости от приложенного потенциала E . Если $\sigma_e^0 \gg \sigma_h^0$, т.е. если МХ, находящийся в равновесии с чистым металлом, является проводником n -типа, то, как видно из уравнения (3.18), i_e непрерывно увеличивается с ростом E , достигая постоянного значения, равного $i = \sigma_e^0 (RT/EL)$. Однако при достаточно высоких значениях E начинает сказываться ток, обусловленный миграцией дырок. В этом случае увеличение тока с напряжением происходит по кривой, касательная к которой определяется вторым слагаемым в уравнении (3.18). Зависимость $\lg i = f(E)$ для рассмотренного случая представлена на рис.3.5.

Если в изученных условиях доминирует электронная проводимость одного типа, то одним из членов уравнения (3.18) можно пренебречь. Например, если $\sigma_h^0 \gg \sigma_e^0$, то получим:

$$i = \frac{RT}{FL} \cdot \sigma_h^0 \cdot \exp(g) - \frac{RT}{FL} \cdot \sigma_h^0. \quad (3.19)$$

В этом случае зависимость $i = f(\exp(g))$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $\sigma_h^0 \cdot \frac{RT}{FL}$ (рис.3.6).

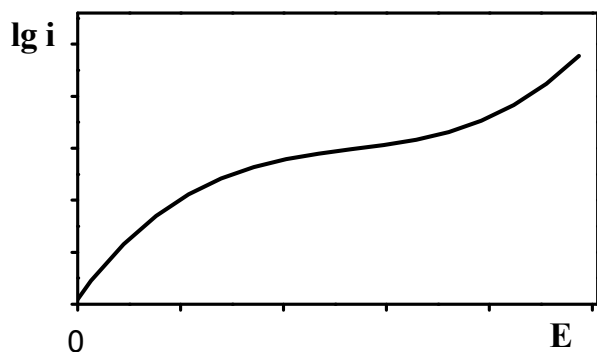


Рис.3.5. Зависимость $\lg i = f(E)$ ячейки (3.16)

для случая $\sigma_{\text{ион}} \gg \sigma_e \gg \sigma_h$

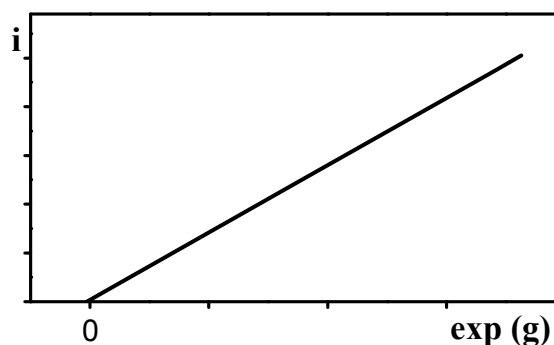


Рис.3.6. Вольтамперная характеристика

ячейки (3.16) для случая $\sigma_h \gg \sigma_e$

В качестве обратимого электрода может быть использован и газовый электрод (3.20):



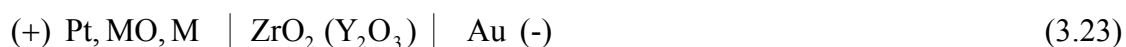
Это особенно удобно, когда ионная проводимость в исследуемом соединении обеспечивается анионами. Преимуществом ячеек этого типа является возможность проведения измерений в условиях, когда активность металла имеет очень низкие значения. Поэтому можно исследовать электролиты с доминирующей дырочной составляющей проводимости.

Для ячейки (3.20):

$$i = i_e + i_h = \left(\frac{RT}{FL} \right) \{ \sigma_h^o \cdot [1 - \exp(-g)] + \sigma_e^o \cdot [\exp(g) - 1] \}. \quad (3.21)$$

В этом случае, в противоположность (3.16), увеличение E приводит к росту электронной и уменьшению дырочной составляющей.

Примеры ячеек типа (3.20):



В последней ячейке кислородным обратимым электродом служит смесь металла с его оксидом, а металлическое золото является электродом, необратимым по кислороду.

Поскольку в общем случае соотношение σ_e^o и σ_h^o заранее неизвестно, то для практического использования уравнения (3.18) и (3.21) удобнее представить в виде:

$$i/[1 - \exp(-g)] = \frac{RT}{FL} [\sigma_h^o \exp(g) + \sigma_e^o] \quad (3.24)$$

и

$$i/[1 - \exp(-g)] = \frac{RT}{FL} [\sigma_e^o \exp(g) + \sigma_h^o] \quad (3.25)$$

соответственно.

Тогда если поделить левую часть на $\frac{RT}{FL}$ и затем построить зависимость полученной величины от $\exp(g)$, то наклон полученной прямой равен σ_h^o , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, $-\sigma_e^o$ для уравнения (3.24), рис.3.7а, а для уравнения (3.25) наклон зависимости равен σ_e^o , а отсекаемый отрезок $-\sigma_h^o$, рис.3.7б.

Таким образом, комбинируя измерения общей проводимости (σ) на переменном токе с измерениями электронной составляющей поляризационным методом, можно определить число переноса электронных носителей:

$$\sum t_{эл} = \frac{\sigma_{эл}}{\sigma} \approx \frac{\sigma_-}{\sigma_+} \quad (3.26)$$

а также рассчитать парциальные числа переноса t_e и t_h для случая, когда исследуемое соединение находится в равновесии с потенциалобразующим компонентом с известной активностью:

$$t_e = \frac{\sigma_e^o}{\sigma}, \quad t_h = \frac{\sigma_h^o}{\sigma}. \quad (3.27)$$

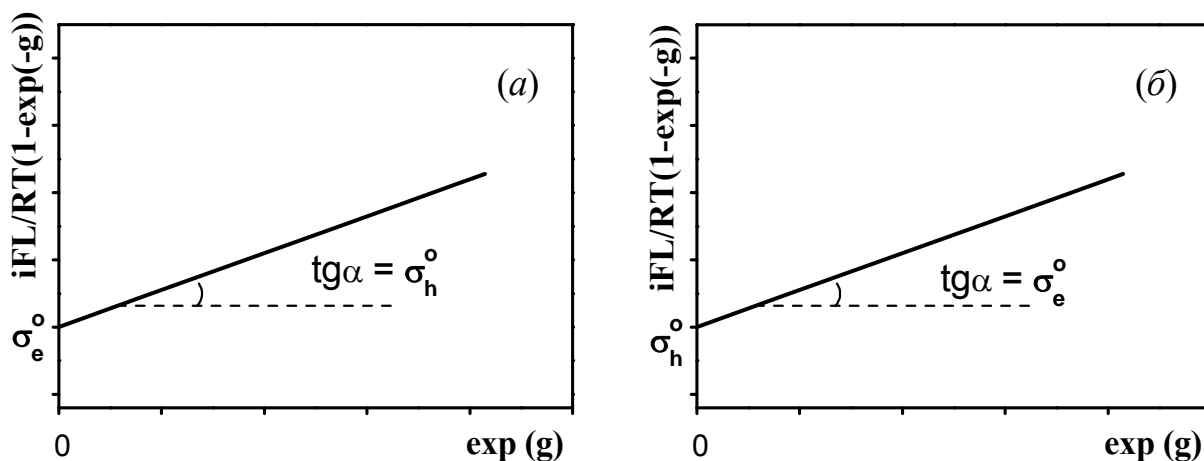


Рис.3.7. Определение парциальных составляющих электронной проводимости из поляризационных измерений: а – на ячейке (3.16); б – на ячейке (3.20).

Основным условием успешного использования поляризационного метода является надёжное блокирование окислительно-восстановительной реакции с участием потенциалопределяющего компонента на инертном (блокирующем) электроде. При

нелетучем потенциалообразующем компоненте (Cu, Ag и др.) эта задача легко выполнима. Если же используется газовый электрод, то, во-первых, необходимо разделение газовых пространств над обратимым и блокирующим электродами. Во-вторых, используемые в качестве инертных материалы (Pt, Au, C, Ta) не являются полностью блокирующими, особенно это касается кислорода при измерениях на оксидных материалах. В результате этого в электропереносе при пропускании постоянного тока участвуют не только электронные носители, но и ионы кислорода. Поэтому использование поляризационного метода определения чисел переноса в оксидных материалах почти всегда приводит к занижению величины $\sum t_{\text{ион}}$.

Отметим, что неопытный исследователь нередко допускает грубейшую ошибку, проводя поочередно измерения проводимости оксидного материала на постоянном и переменном токе и используя в расчетах различие этих величин (как правило $\sigma_- < \sigma_+$) для оценки доли ионной проводимости. При этом σ_- отождествляется с электронной проводимостью оксида, что в корне неверно, поскольку при использовании Pt-электродов $\sigma_- = \sigma_{\text{O}_2} + \sigma_e$. Следует помнить поэтому, что для фаз с электронно-кислородным характером проводимости реализация соотношения $\sigma_- < \sigma_+$ вызвана недостаточной обратимостью электродов (замедленностью электродного процесса, перенапряжением электродов), их большим поляризационным сопротивлением, но никак не связана с различием характера проводимости, измеряемой в условиях поляризации ячейки постоянным или переменным током.

Поляризационный метод (в варианте потенциостатической поляризации) успешно применяется для дифференциации ионной проводимости и в *твердых полимерных электролитах*. Данный класс твердых электролитов можно рассматривать, как раствор ионогенной соли MX в полимерной матрице, выполняющей роль «неподвижного растворителя». В таких системах, аналогично растворам электролитов, подвижными являются оба иона – катион и анион, т.е. $t_{\text{эл}} = 0$, $\sum t_{\text{ион}} = t_{\text{M}} + t_{\text{X}}$. Классический пример – это комплексное соединение, образованное между полиэтиленоксидом и солью лития. Методика измерений заключается в приложении небольшого постоянного потенциала поляризации к ячейке, образованной исследуемым электролитом и двумя обратимыми по катионам литиевыми электродами, и последующем наблюдении за изменением силы тока в цепи во времени. При наложении электрического поля на ячейку ток от начального значения i_0 спадает во времени по экспоненте до тех пор, пока не достигнет стационарного состояния i_∞ (рис. 3.8). Если в начальный момент времени $\tau = 0$ ток i_0 определяется движением обоих типов носителей, то с течением времени анионный ток

через ячейку блокируется, и установившийся стационарный ток i_{∞} определяется переносом катионов. Таким образом, в условиях блокирования анионов электродами, отношение стационарного тока к начальному дает долю катионной составляющей проводимости:

$$t_M = \frac{i_{\infty}}{i_0} \quad (3.28)$$

Начальный ток i_0 не всегда можно точно определить из-за его быстрого падения в начальный момент времени, поэтому его обычно рассчитывают, предварительно определив объемное сопротивление электролита из импедансных измерений этой же ячейки (рис. 3.9).

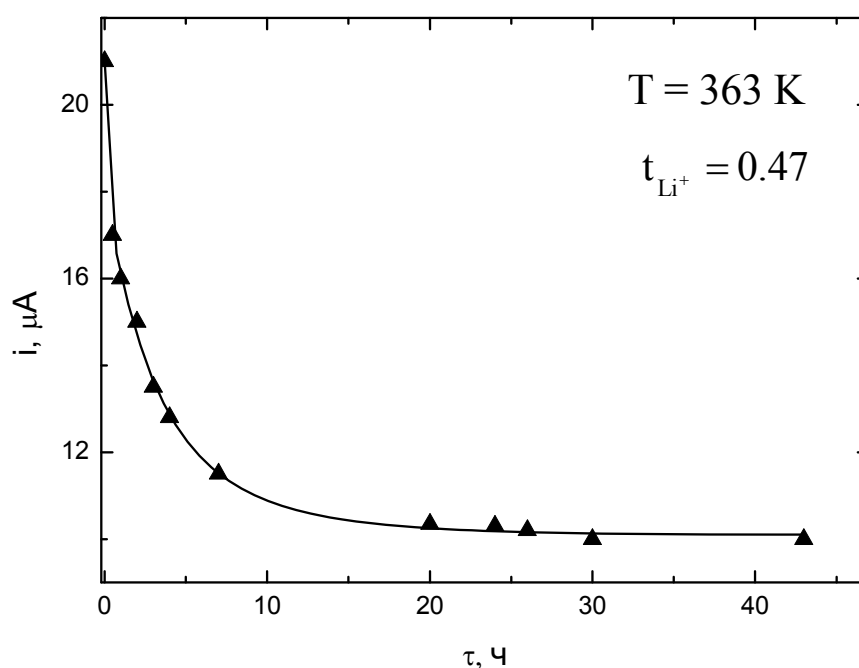


Рис.3.8. Изменение силы тока от времени при поляризации ячейки



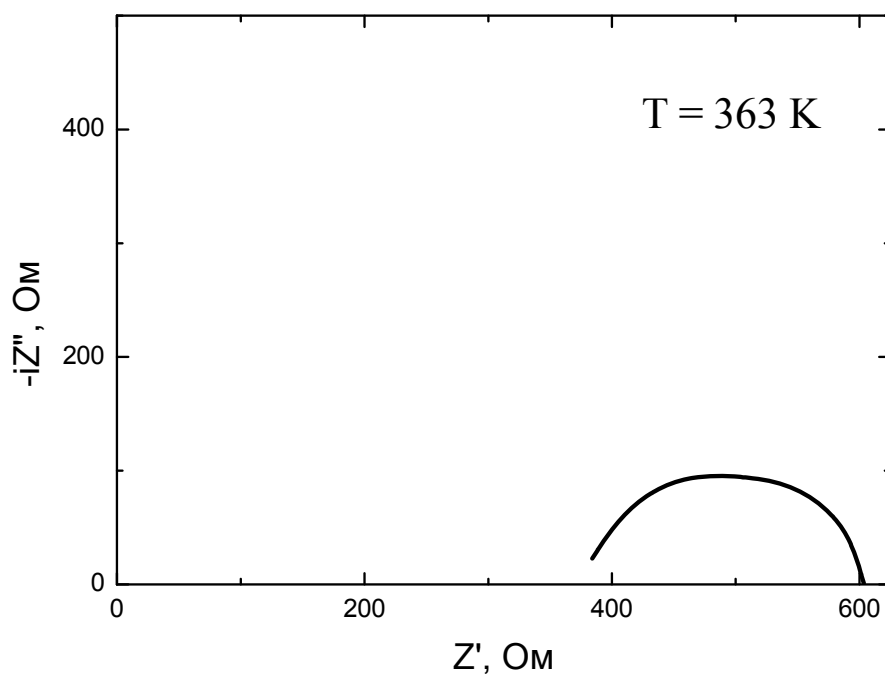
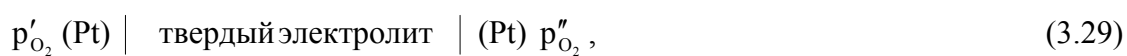


Рис.3.9. Годограф импеданса ячейки $\text{Li} \mid \text{ПЭО} - \text{LiCF}_3\text{SO}_3 (9:1) \mid \text{Li}$,
полученный в интервале частот 1 Гц – 65 кГц

3.4. Метод ЭДС

3.4.1 Теоретические основы метода

Метод ЭДС основан на использовании концентрационных гальванических цепей типа:



в которых роль твёрдого электролита выполняет исследуемое вещество. ЭДС цепи (3.29), в случае чисто ионной проводимости электролита, определяется формулой Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}}. \quad (3.30)$$

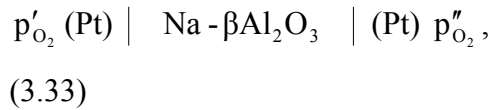
Если же проводимость смешанная, то измеряемая ЭДС цепи составляет:

$$E_m = \frac{RT}{4F} \sum \bar{t}_{\text{ион}} \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}}, \quad (3.31)$$

где $\sum \bar{t}_{\text{ион}}$ – среднее значение суммы ионных чисел переноса. Поскольку $\sum t_{\text{ион}}$ зависит от p'_{O_2} , то измеренное значение $\sum \bar{t}_{\text{ион}}$ лежит в интервале $\sum t_{\text{ион}}(p'_{\text{O}_2}) \leq \sum \bar{t}_{\text{ион}} \leq \sum t_{\text{ион}}(p''_{\text{O}_2})$. Из формулы (3.30) и (3.31) следует, что

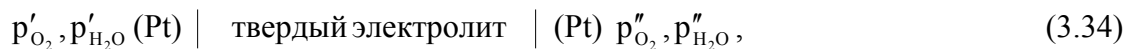
$$\sum \bar{t}_{\text{ион}} = \frac{E_m}{E}. \quad (3.32)$$

Этот метод позволяет определить сумму ионных чисел переноса всех компонентов исследуемого соединения. Природа подвижного компонента, как и способ задания парциального давления (активности) кислорода на электродах, роли не играет. Например, рассмотрим ячейку



твердый электролит которой обладает униполярной проводимостью по ионам натрия. Если $p'_{\text{O}_2} > p''_{\text{O}_2}$, то химический потенциал кислорода на правом электроде выше, чем на левом $\mu''_{\text{O}} > \mu'_{\text{O}}$. Поскольку химические потенциалы всех компонентов связаны соотношением Гиббса–Дюгема: $\sum n_i d\mu_i = 0$, то $\mu_{\text{O}} = 2\mu_{\text{Na}}$ и $\mu''_{\text{Na}} < \mu'_{\text{Na}}$, то пойдет перенос ионов натрия из области с большим в область с меньшим значением μ_{Na} , что обеспечит возникновение разности потенциалов, отвечающей выражению (3.30).

Метод ЭДС в применении к твердым электролитам с протонной проводимостью позволяет определять не только суммарное число переноса ионов, но и кажущееся число переноса протонов. Для этого измерения проводят, используя кислородную и пароводяную концентрационные ячейки.



Так, если электролит является смешанным кислородно-ионным и протонным проводником ($\sum t_{\text{эл}} \approx 0$), то при небольшом градиенте давлений кислорода и паров воды возникающая ЭДС концентрационной ячейки может быть записана как:

$$E = \frac{RT}{4F} \sum \bar{t}_{\text{ион}} \ln \frac{p''_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}} - \frac{RT}{2F} \bar{t}_{(\text{H})} \ln \frac{p''_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.35)$$

где $\bar{t}_{(H)}$ - кажущееся число переноса протонов, которое в общем виде с учетом различных миграционных форм протонсодержащих частиц следует представить следующим образом:

$$t_{(H)} = t_{H^+} + t_{H_3O^+} - t_{OH^-}.$$

При условии равенства давления паров воды на обоих электродах $p'_{H_2O} = p''_{H_2O}$ второе слагаемое в формуле (2.35) исчезает, что позволяет определить среднее значение суммарного числа переноса ионов, $\sum \bar{t}_{\text{ион}}$.

В случае отсутствия градиента кислорода $p'_{O_2} = p''_{O_2}$ ЭДС концентрационной ячейки становится равной выражению:

$$E = -\frac{RT}{2F} \bar{t}_{(H)} \ln \frac{p''_{H_2O}}{p'_{H_2O}}, \quad (3.36)$$

откуда при известных значениях парциальных давлений паров воды можно рассчитать среднее значение кажущегося числа переноса протонов, $\bar{t}_{(H)}$.

3.4.2 Методические особенности реализации метода

Схема измерительной ячейки для определения чисел переноса методом ЭДС приведена на рис.3.10.

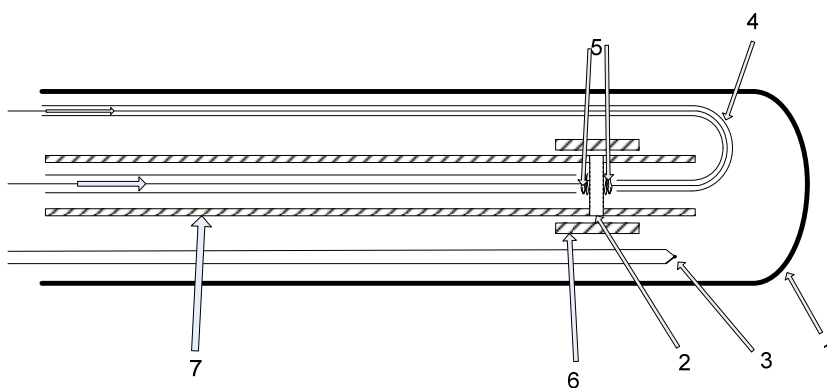


Рис. 3.10. Схема измерительной ячейки для измерения чисел переноса методом ЭДС

(1 – алундовая труба; 2 – образец; 3 – термопара; 4 – кварцевая трубка для подачи газа;

5 – платиновые электроды; 6 – алундовые фиксаторы; 7 – измерительная ячейка)

Рассмотрим некоторые методические особенности реализации метода ЭДС, позволяющие избежать существенных ошибок в измерениях.

Для задания парциального давления кислорода на электродах удобно использовать газовые смеси (O_2 /инертный газ, H_2 /инертный газ), (H_2/H_2O , CO/CO_2). В последних случаях для расчета активности кислорода используют термодинамические характеристики соответствующих реакций. Поскольку число переноса зависит от p_{O_2} , то на электродах необходимо поддерживать близкие значения p_{O_2} . Однако при этом уменьшается величина измеряемой ЭДС и увеличивается относительная ошибка определения. Отмеченным условиям полностью отвечает использование на электродах кислорода ($p_{O_2}=1$ атм) и воздуха ($p_{O_2}=0.21$ атм). Подачу газов к электродам обычно осуществляют со скоростью 4–6 л/час. Воздушно-кислородная ячейка удобна и тем, что p_{O_2} на электродах не зависит от температуры. В этом случае если E_m выражена в мВ, то

$$\sum t_{\text{ион}} = \frac{E_m}{T} \cdot 30.435.$$

(3.37)

Наиболее ответственной операцией при измерении чисел переноса методом ЭДС является разделение электродных пространств, так как в противном случае давление кислорода на электродах не соответствует расчетному, что приводит к занижению E_m и значений $\sum t_{\text{ион}}$. Поэтому таблетированный образец должен быть тщательно пришлифован к алундовой трубке. Для улучшения изоляции электродных пространств можно рекомендовать следующий прием. Порошок исследуемого образца смешивают с раствором поливинилового спирта в воде или с другим связующим. Полученную пасту наносят на выступающую за поверхность алундовой трубки поверхность образца. При разогреве связующее выгорает, порошок спекается, герметизируя зазор между образцом и алундовой трубкой. Кроме того, керамический образец можно "приклеить" к торцевой поверхности алундовой трубы с помощью высокотемпературных неорганических клеев, разнообразные композиции которых позволяют подобрать необходимую температуру плавления и, соответственно, рабочий интервал температур. Предварительно необходимо убедиться в отсутствии химического взаимодействия между образцом и материалом стекла. Для исследования монокристаллов и плотнospеченной керамики успешно применяется также тонкое уплотнительное кольцо из золота, помещаемое между отполированным образцом и торцом алундовой трубы. Нагрев до 900°C обеспечивает размягчение золота, что является достаточным для герметизации приэлектродного пространства.

Другой причиной изменения парциального давления кислорода на электродах является проницаемость исследуемого образца за счет диффузии газов по порам и

трещинам. Для устранения этого источника погрешностей образцы перед установкой в ячейку проверяют на плотность. С этой целью образцы выборочно помещают на сутки в спиртовой раствор родамина, после чего ломают. Качество образцов считают удовлетворительным, если за это время краситель не проник на всю глубину образца.

Измерение ЭДС проводят высокоомными измерительными приборами. За счет шунтирования ячейки сопротивлением прибора ($R_{\text{вх}}$) ошибка в измерении ЭДС определяется равенством

$$\Delta E = E(R_{\text{обр}} + R_{\text{пол}})/R_{\text{вх}}, \quad (3.38)$$

где $R_{\text{обр}}$ – сопротивление образца, а $R_{\text{пол}}$ – поляризационное сопротивление электродов, зависящее от скорости электродной реакции, материала и структуры электрода.

Поскольку величина $R_{\text{пол}}$ чаще всего неизвестна, то для измерений желательно использовать прибор с максимальным выходным сопротивлением.

Ошибки в определении величины $\sum \bar{t}_{\text{ион}}$ могут возникнуть и за счет температурного градиента по ячейке. При перепаде температур в 5°C , при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм. погрешность за счет термо-ЭДС для элемента с ZrO_2 составляет ~ 2.5 мВ.

Очень часто при измерениях методом ЭДС при равных p_{O_2} на электродах образец оказывается поляризованным, причем величина $E_{\text{пол}}$ зачастую превышает величину концентрационной ЭДС. Причиной возникновения $E_{\text{пол}}$ является различное качество электродов и малая скорость установления термодинамического равновесия в ячейке. Величина $E_{\text{пол}}$, как правило, уменьшается с температурой. Для устранения этого вида погрешности можно рекомендовать эмпирический подбор образцов. При значительных величинах $E_{\text{пол}}$ в каждое измеренное значение концентрационной ЭДС вводят поправку на $E_{\text{пол}}$ (при $\Delta p_{\text{O}_2} = 0$). Наиболее целесообразно проводить при каждой температуре два измерения, меняя p_{O_2} на электродах на противоположные: $E_{\text{p''/p'}}$ и $E_{\text{p'/p''}}$. В этом случае значение концентрационной ЭДС определяется как среднее:

$$E_{\text{м}} = \frac{E_{\text{p''/p'}} + E_{\text{p'/p''}}}{2}. \quad (3.39)$$

Наконец, иногда оказывается, что измеряемое значение ЭДС превышает рассчитанное по формуле Нернста (3.30), т.е. $\sum \bar{t}_{\text{ион}} > 1$. Причиной этого является отсутствие равновесия на электродах вследствие кинетических затруднений (поляризация

электродов), а также неучтенные процессы, например взаимодействие между электролитом и электродным материалом или материалом ячейки.

3.5. Метод ЭДС с точечным электродом

Если получить достаточно плотную керамику не удаётся, а сопротивление объекта не велико, можно использовать точечный электрод из этого же материала электролита, предложенный Клейтцем (рис.3.11).

Необходимо при этом помнить, что на электроде Клейтца давление кислорода должно быть ниже, чем на другом электроде. В этом случае поток проникающего через электролит кислорода рассеивается в газовой фазе, не достигая измерительного электрода.

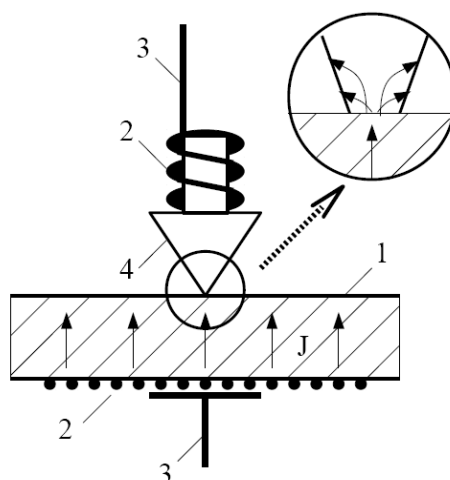


Рис.3.11. Электрохимическая ячейка с точечным электродом из материала электролита: 1 – электролит, 2 – пористая пластина; 3 – токоотвод; 4 – точечный электрод; J – поток кислорода в электролите.

3.6. Метод ЭДС с активной нагрузкой. Метод Горелова

Классическое соотношение метода ЭДС для определения среднего числа переноса ионов (3.32) справедливо при использовании обратимых неполяризующихся электродов. Однако на практике электроды всегда обладают некоторым поляризационным сопротивлением R_{η} . В эквивалентной схеме ячейки это сопротивление будет включено во внутреннюю цепь источника тока (рис. 3.12). Наличие у образца электронной проводимости равносильно замыканию цепи нагрузкой R_e . Вследствие этого в указанной

цепи течет ток, вызывающий на электродах перенапряжение η неизвестной величины. Поэтому число переноса, найденное в реальных ячейках из соотношения (3.32), всегда будет ниже истинного значения на некоторую неизвестную величину. В этом пункте выявляется решающий недостаток метода ЭДС в его классическом исполнении: в рамках метода экспериментатор не может оценить достоверность полученного результата.

Простая модификация метода, предложенная В.П. Гореловым, позволяет избавиться от этого недостатка. Подключим к электродам концентрационной ячейки магазин сопротивлений (рис. 3.12). Он будет имитировать увеличение электронной проводимости образца.

Изменяя сопротивление магазина R_M , мы будем изменять и напряжение на электродах ячейки $E_{изм}$. В координатах $(E_T/E - 1)$ и $(1/R_M)$ получим прямую линию, отсекающую на оси абсцисс отрезок $1/R_e$. Измерив общее сопротивление образца, найдем число переноса электронов (рис. 3.13).

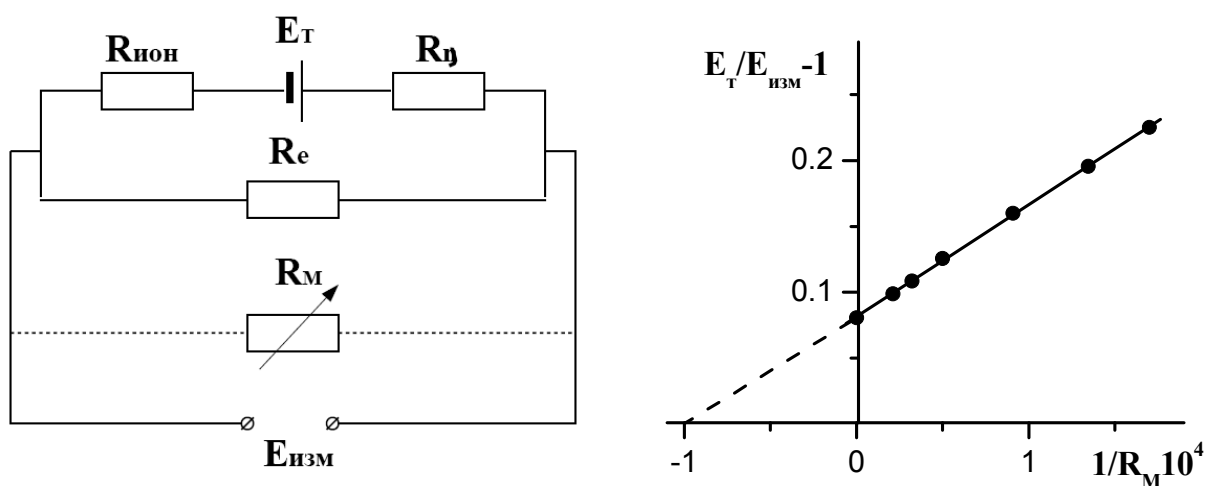


Рис.3.12. Эквивалентная схема концентрационной ячейки: E_T – источник тока с ЭДС, равной термодинамическому значению, $R_{ион}$ – ионное сопротивление образца, R_e – электронное сопротивление образца, R_{η} – поляризационное сопротивление электродов, R_M – магазин сопротивлений, подключаемый к ячейке.

Рис.3.13. Зависимость величины $(E_T/E - 1)$ концентрационной ячейки

$O_2, Pt \mid ZrO_2 (Y_2O_3) \mid Pt, \text{воздух}$ от обратного сопротивления нагрузки.

3.7. Определение чисел переноса из зависимости электропроводности от активности летучего компонента в газовой фазе

Анализ зависимостей общей электропроводности от активности (парциального давления) летучего компонента в газовой фазе (при $T=\text{const}$) позволяет провести ее дифференциацию, определить ионную и электронную составляющие. Рассмотрим детали данного метода на примере оксидных систем, проявляющих смешанный ионно-электронный тип проводимости.

3.7.1. Зависимость электропроводности оксидных систем от парциального давления кислорода в газовой фазе

Конструкционная схема установки для измерения электропроводности при варьировании парциального давления кислорода показана на рис.3.14.

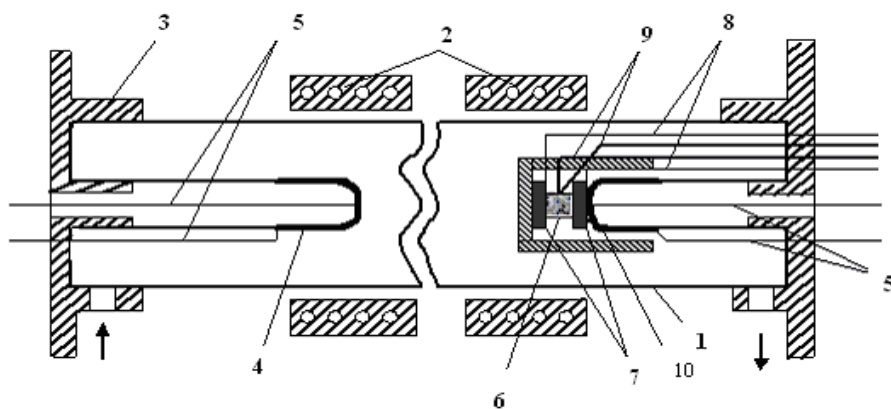


Рис.3.14. Схема установки по измерению зависимости электропроводности от активности кислорода в газовой фазе

На алуноводовую трубу (1), помещенную в печь с силитовыми нагревателями (2), надеты водоохлаждаемые фланцы (3). К крышкам фланцев присоединены пробирки из твёрдого электролита на основе стабилизированного ZrO_2 (R_2O_3) - (4) (электрохимический насос) и (10) (датчик). Платиновые токоподводы (5), соединённые с платинированными поверхностями пробок, позволяли измерять ЭДС (датчик), величина которой связана с парциальным давлением кислорода вне и внутри ячейки. Непосредственно вблизи датчика (10) расположен образец (6), помещенный между двумя платиновыми электродами (7), токосъёмы которых (8) выведены из ячейки и позволяют фиксировать сопротивление образца. Температура вблизи исследуемого объекта контролируется термопарой (9).

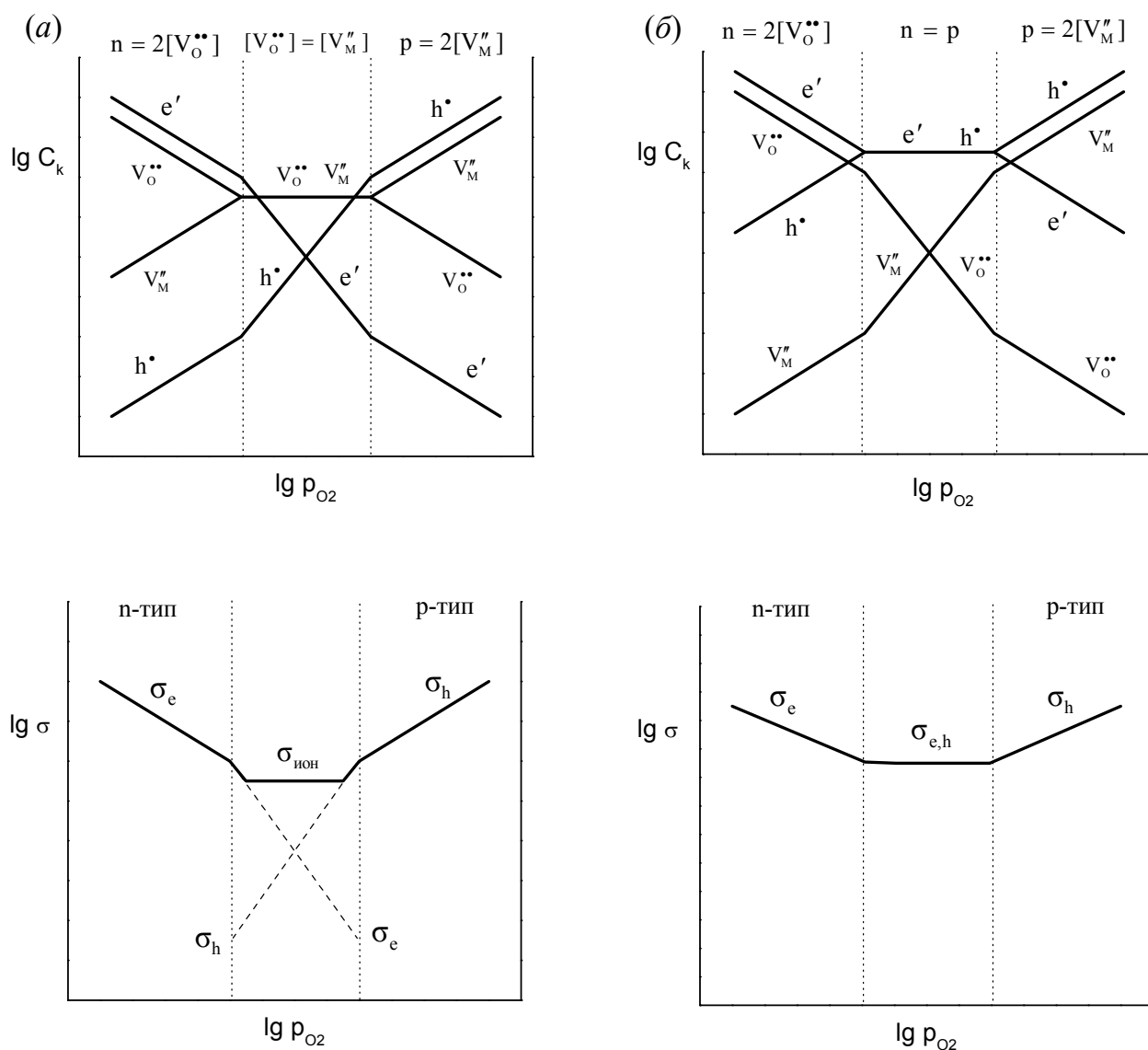
Зависимость электропроводности от парциального давления неметалла в газовой фазе определяется влиянием последнего на концентрацию носителей. Для оксидов данная зависимость при $T=\text{const}$ описывается уравнением:

$$C_k = K p_{O_2}^{\pm 1/m}, \quad (3.40)$$

где C_k – концентрация k -ого дефекта, K и $1/m$ – некоторые константы, определяемые типом разупорядочения кристалла. Зависимость $\sigma = f(p_{O_2})$ обычно представляют в виде

$\lg \sigma = f(\lg p_{O_2})$, тангенс угла наклона, $1/m = \frac{d \lg \sigma}{d \lg p_{O_2}} = \frac{d \lg C_k}{d \lg p_{O_2}}$, может принципиально

изменяться от нуля, что отвечает ионной проводимости, до значений $\pm 1/6$, характеризующих электронную проводимость n - или p -типа (рис.15).



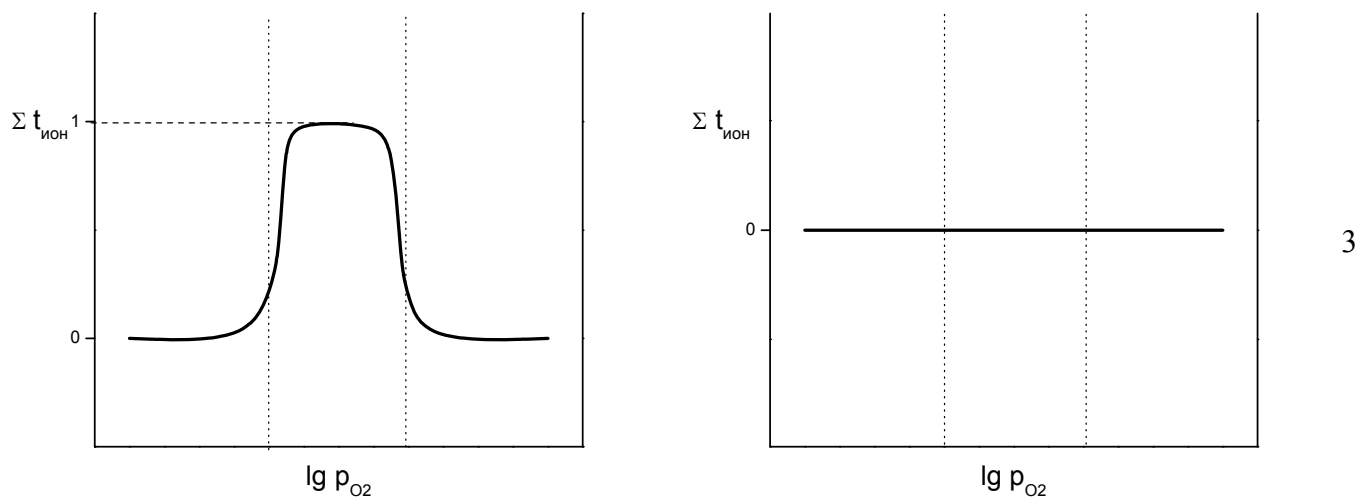


Рис.3.15 Изотермические зависимости концентрации дефектов (1), электропроводности (2) и суммы ионных чисел переноса (3) для гипотетического оксида MO с ионным (а) и электронным (б) типами разупорядочения

Проведем анализ и обработку зависимостей $\sigma = f(p_{\text{O}_2})$ на конкретном примере. На рис.16 представлены экспериментальные данные, полученные в широком интервале температур для сложного оксида $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, который является смешанными ионно-электронным проводником.

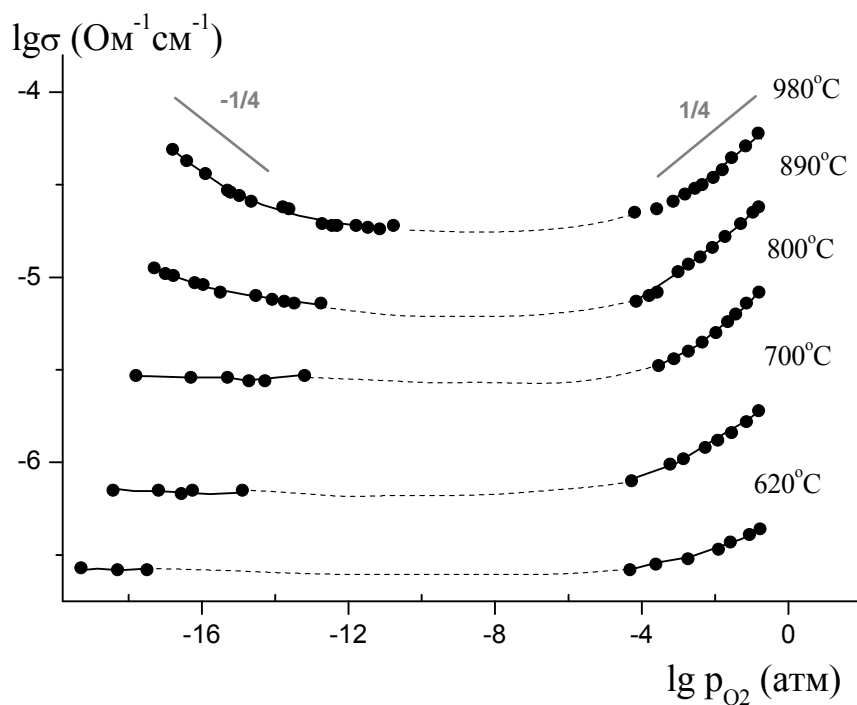
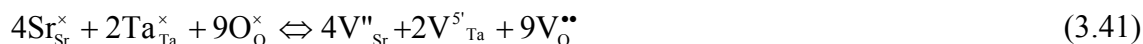


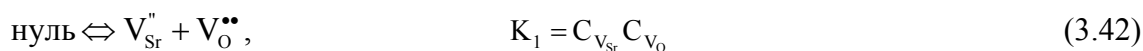
Рис.3.16 Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода

в сухой атмосфере для состава $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$.

В общем виде собственный тип разупорядочения $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ может быть представлен как разупорядочение по Шоттки:



Условие нестехиометрии, обусловленное значительной сублимацией оксида стронция по сравнению с оксидом тантала (недостаток SrO), можно рассмотреть как наиболее вероятное, поэтому пренебрегая концентрациями дефектов в Ta-подрешетке, упрощенно можно записать:

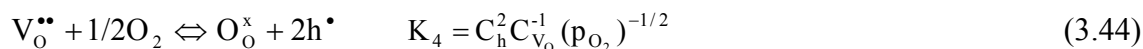


где C_k – концентрация k-ого дефекта.

Как правило, в оксидных системах с устойчивыми степенями окисления элементов концентрация атомных дефектов значительно выше концентрации электронов и дырок. Электронные дефекты могут быть образованы термической активацией электронов из валентной зоны в зону проводимости:



При высоких парциальных давлениях кислорода наиболее вероятен процесс, сопровождающийся заполнением имеющихся в структуре вакансий кислорода



С учетом частных уравнений электронейтральности для областей доминирования различного типа дефектов: $C_{\text{V}_{\text{Sr}}} = C_{\text{V}_{\text{O}}}$ (вблизи стехиометрического состава) или $C_h = 2C_{\text{V}_{\text{Sr}}}$ (при очень высоких p_{O_2} , когда возможно изменение степени компонентов кристалла) – концентрация дырочных носителей, C_h , пропорциональна $\sim (p_{\text{O}_2})^{1/4}$ или $\sim (p_{\text{O}_2})^{1/6}$, соответственно; концентрации атомных дефектов в области высоких активностей кислорода изменяются следующим образом: $C_{\text{V}_{\text{O}}} \sim (p_{\text{O}_2})^{-1/6}$, $C_{\text{V}_{\text{Sr}}} \sim (p_{\text{O}_2})^{1/6}$.

В области низких активностей кислорода протекает процесс, приводящий к появлению электронных дефектов, согласно уравнению:

$$\text{O}_\text{O}^\times \rightleftharpoons 1/2\text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2\text{e}' \quad K_5 = C_\text{e}^2 C_{\text{V}_\text{O}} (\text{p}_{\text{O}_2})^{1/2} \quad (3.45)$$

Концентрация электронных носителей, C_e , пропорциональна $\sim (\text{p}_{\text{O}_2})^{-1/4}$ (при соблюдении условия электронейтральности $C_{\text{V}_{\text{Sr}}} = C_{\text{V}_\text{O}}$) и $\sim (\text{p}_{\text{O}_2})^{-1/6}$ (при $C_\text{e} = 2C_{\text{V}_\text{O}}$, когда возможно изменение степени компонентов кристалла). Для атомных дефектов в области низких активностей кислорода концентрационные зависимости следующие: $C_{\text{V}_\text{O}} \sim (\text{p}_{\text{O}_2})^{1/6}$, $C_{\text{V}_{\text{Sr}}} \sim (\text{p}_{\text{O}_2})^{-1/6}$.

Итак, зависимости электропроводности от активности кислорода в газовой фазе, полученные для состава $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, могут быть охарактеризованы следующим образом:

- В области низких p_{O_2} присутствует некоторая доля электронной проводимости n -типа. Так как концентрация электронов уменьшается с увеличением парциального давления кислорода, закономерно уменьшается общая проводимость соединения.
- В средних (промежуточных) p_{O_2} доминируют атомные дефекты; в данном интервале электропроводность не зависит от p_{O_2} – это электролитическая область.
- При высоких активностях кислорода появляется некоторая доля электронной проводимости p -типа. Концентрация дырочных носителей, а соответственно, и общая электропроводность увеличивается с увеличением p_{O_2} .

Рассчитанные наклоны зависимостей $\lg \sigma = f(\lg \text{p}_{\text{O}_2})$ в области высоких температур и высоких p_{O_2} , где становится заметной доля дырочной проводимости, примерно соответствуют $1/m = \frac{d \lg \sigma}{d \lg \text{p}_{\text{O}_2}} = 1/6$, что, казалось бы, свидетельствует о преобладании электронной проводимости p -типа. Однако, при относительно больших значениях ионной составляющей возможна ошибка в определении параметра $1/m$ по наклону ограниченного участка кривой. В данном случае интервал изученных давлений кислорода соответствует окрестностям "стехиометрического" состава, то есть общая проводимость складывается из ионной и электронной:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + A(\text{p}_{\text{O}_2})^{1/4} \quad (3.46)$$

В связи с этим, для расчета $\sigma_{\text{ион}}$ экспериментальные результаты могут быть обработаны в координатах $\sigma_{\text{общ}} - (\text{p}_{\text{O}_2})^{1/4}$ (рис.3.17).

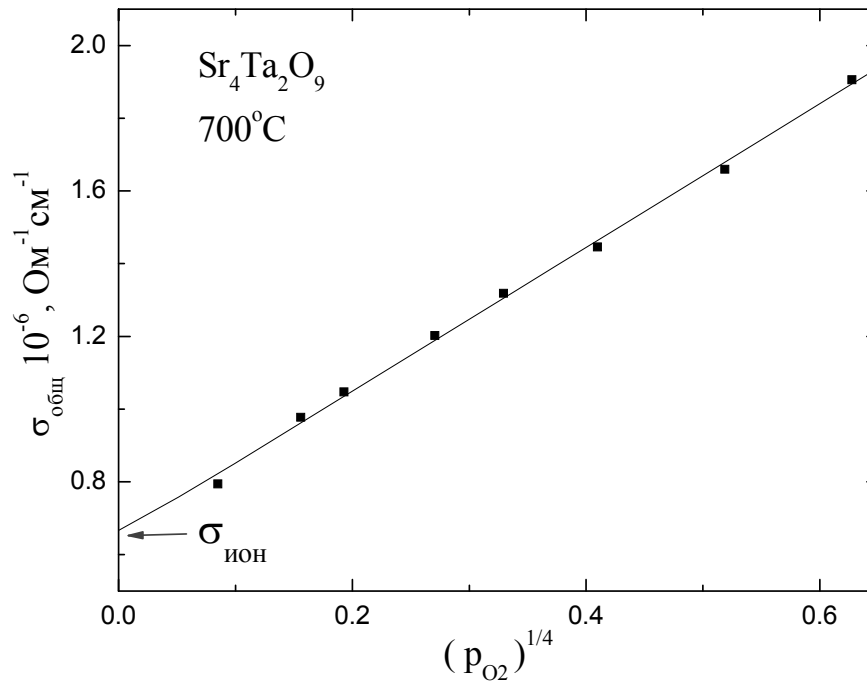


Рис.3.17. Пример обработки экспериментальных данных

Полученные зависимости хорошо описываются линейной функцией; отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, характеризуют независимую от парциального давления кислорода ионную составляющую электропроводности $\sigma_{\text{ион}}$. Зная $\sigma_{\text{ион}}$, для определенного значения p_{O_2} можно также вычислить значение электронной составляющей проводимости.

3.7.2. Расчет чисел переноса

Определив значение ионной проводимости из зависимостей $\sigma = f(p_{O_2})$, можно рассчитать долю ионного переноса как $\sum t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}} / \sigma$ для любого значения p_{O_2} и температуры в исследованных интервалах. На рис.3.18 представлена зависимости ионных числе переноса от парциального давления кислорода для образца $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$.

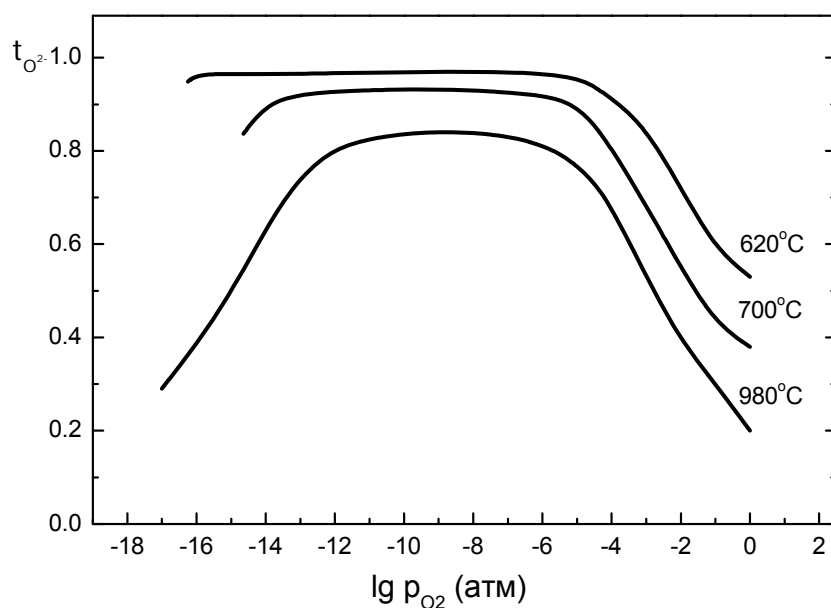


Рис.3.18. Зависимость расчетного значения ионных чисел переноса от парциального давления кислорода для состава $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$

Отметим, что для твердых электролитов, проявляющих соионную кислородно-протонную проводимость, есть возможность приближенно оценить число переноса протонов. Так, например, для ряда ниобатов и танталатов щелочноземельных металлов в сухой атмосфере при высоких температурах ионная проводимость обусловлена только переносом ионов кислорода:

$$(\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}} = \sigma_{\text{O}^{2-}}, \quad (3.47)$$

то есть справедливо соотношение $t_{\text{O}^{2-}} + t_e = 1$ ($t_H = 0$). В то время как во влажной атмосфере, когда в структуре появляются протонные дефекты, – соотношение будет следующим $t_{\text{O}^{2-}} + t_e + t_H = 1$, то есть протонная проводимость определяется суммой кислородно-ионной и протонной составляющих:

$$(\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}} = \sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_H \quad (3.48)$$

Приняв допущение, что кислородно-ионная проводимость $\sigma_O(T=\text{const})$ при внедрении воды не изменяется, величину протонной проводимости можно приближенно оценить по разности значений ионной электропроводности во влажной (3.48) и в сухой (3.47) атмосферах:

$$\sigma_H = (\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}} - (\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}, \quad (3.49)$$

где значения ионной проводимости в различных атмосферах определены при обработке зависимостей $\sigma_{\text{общ}} = f(p_{\text{O}_2})$. Отсюда можно рассчитать число переноса протонов $t_H = \sigma_H / \sigma$.

Представленные выше методы исследования апробированы для многочисленного круга микро- и монокристаллических материалов. Однако целый ряд непростых проблем возникает при изучении природы носителей в наноструктурированных материалах. Имея чрезвычайно развитую внутреннюю поверхность, с высокой плотностью активных центров, эти материалы обладают высокой адсорбционной способностью, склонностью к инкапсулированию одного из компонентов в оболочку другого, изменению положения уровня Ферми, самопроизвольному наноструктурированию, нанодоменизации и нанодвойникованию. Нередкими оказываются ситуации, когда тип носителей заряда и природа проводимости межзеренных интерфейсов, сведения о которых мы получаем в эксперименте по проводимости и числам переноса, оказываются иными, чем у матричного материала.

В качестве примера можно рассмотреть эффект возникновения «метакомпозитной» проводимости. Добавка $\sim 1\%$ WO_3 (полупроводник n -типа) к высокоомному диэлектрику CaWO_4 приводит к образованию твердого электролита, сохраняющего $\sum t_{\text{ион}}$ в области содержания WO_3 до 25%. Поскольку свойство ионной проводимости не присуще ни одному из исходных компонентов эвтектики ($\text{CaWO}_4 \cdot x\text{WO}_3$), то подобную проводимость назвали *метакомпозитной*. Природа эффекта проста – на эвтектическом интерфейсе $\text{CaWO}_4/\text{WO}_3$ образуется пленка неавтономной фазы, обладающей более высокой поверхностной активностью и поверхностной мобильностью, по сравнению с CaWO_4 и WO_3 . толщина пленки этой фазы не превышает 10 нм. Таким образом, формируется матричный композит, в котором поверхность зерен CaWO_4 покрыта непрерывной пленкой высокопроводящей интерфейсной фазы, являющейся твердым электролитом ($\sigma \sim 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Отметим, что в последние несколько лет получены свидетельства того, что высокая кислородно-ионная проводимость оксидных твердых электролитов может объясняться эффектами наноструктурирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботин В.Н. Явления переноса в ионных кристаллах. Свердловск, 1968. 182 с.
2. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 655 с.
3. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М., 1975. 388 с.
4. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
5. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш.шк., 1975. 416 с.
7. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М., 1978. 312 с.
8. Жуковский В. М., Петров А. Н., Нейман А. Я. Введение в электрохимию дефектных кристаллов. Свердловск, 1979. 104 с.
9. Гильдерман В.К., Пальгуев С.Ф. Высокотемпературная кислородопроницаемость оксидов. Екатеринбург, 1995. 91 с.
10. Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 82 с.
11. Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела, В 2 т. Том 1. СПб: Изд-во С-Петербур. ун-та, 2000. 617 с.
12. Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. Том 2. СПб: Изд-во С-Петербур. ун-та, 2010. 1000 с.
13. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты, Новосибирск: Изд-во СО РАН 258 с.
14. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: Изд-во МИСИС, 2005. 362 с.
15. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложение. М. Мир, 1988. Т.2. 334 с.
16. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Зубанкова Д.С. Измерение чисел переноса протонов в оксидах при высоких температурах методом ЭДС // Электродные реакции в твердых электролитах: Сб. науч. трудов. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 58-62.
17. Norby T., Larring Y. Concentration and transport of protons in oxides // Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997. V.2. P. 593–599.
18. Iwahara H. High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides / Colombari Ph. (Ed.) Solid, membranes, and Gels-Materials and Devices: Cambridge Univ. Press, 1992. P. 190-205.

19. Norby T. Dissolution of Protons in Oxides // The Korean J. Of Ceramics, 1998. V.2. №4. P. 128-135
20. Smyth D.M. Defect and ordering in perovskite-related oxides // Ann. Rev. Mater. Sci., 1985. №5. P. 329-357.
21. J.Evans, C.A.Vincent, P.G.Bruce. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolites// Polymer, 1987. V.28. P.2324-2328.
22. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. N.Y., Wiley. 2005.
23. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. // Advanced Materials. 1990. V.2. N.3 P.132-138.
24. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Кислородно-ионная проводимость // Электрохимия, 2010. Т.46. №2. С. 169–176.
25. Кочетова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость // Электрохимия, 2010. Т.46. №2. С. 177–182.

В2 Лабораторный практикум

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

Факультет химический

РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ ДИСЦИПЛИНЫ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Составители: Емельянова Ю.В., Морозова М.В.

Екатеринбург

2011

ОТ СОСТАВИТЕЛЯ

При изучении специального курса «Электрохимические методы исследования свойств материалов» студенты осваивают проведение электрохимических измерений на оборудовании ООО «Элинс». В настоящем руководстве приводятся описание приборов, правила и порядок измерений, описание программного обеспечения и особенности обработки результатов

Выполняя практические работы, студент должен соблюдать следующие правила:

1. Ознакомиться с инструкцией по технике безопасности при работе в лаборатории
2. Ознакомиться с описанием конкретной работы, уяснить цель работы и методику ее выполнения.
3. Ознакомиться с описанием прибора, на котором выполняется работа и методикой измерений на нем.
4. Получить у преподавателя или дежурного лаборанта разрешение на включение прибора.
5. По окончании работы выключить прибор, привести в порядок и сдать рабочее место лаборанту.
6. Оформить и сдать преподавателю отчет о проделанной работе.

1. ОПИСАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ ООО «ЭЛИНС»

1.1. НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРОВ

Импедансметры, потенциостаты и электронные нагрузки ООО «Элинс» разработаны как электронное оборудование, предназначенное для проведения широкого спектра электрохимических исследований в различных областях химии и физики.

Импедансметр позволяет исследовать электропроводящие свойства материалов путем регистрации спектров импеданса (комплексного сопротивления переменному току) при постоянном поляризующем напряжении. Прибор может регистрировать активную и реактивную составляющие импеданса при наложении на исследуемый образец или систему переменного (синусоидального) напряжения с различной фиксируемой амплитудой сигнала, измерять диэлектрические характеристики полупроводниковых систем, а также обладает другими полезными для исследователей функциональными возможностями. Функционально импедансметр может использоваться как ПК-автоматизированный RLC-метр.

Потенциостат позволяет исследовать электропроводящие свойства материалов путем регистрации их вольтамперных характеристик на постоянном токе. Прибор может регистрировать постоянное напряжение на исследуемом образце, стабилизировать на нем напряжение или ток при регистрации напряжения и тока. Электронные нагрузки являются упрощенным вариантом потенциостатов с одним диапазоном тока и напряжения и позволяют исследовать нагрузочные характеристики различных источников тока.

В настоящем руководстве приведено описание импедансметров *Z-2000*, *Z-3000X*, *Z-500PX*, применяемых для выполнения лабораторных работ практикума.

Основные функции приборов:

- измерение спектров импеданса (комплексного сопротивления переменному току);
- управления технологическими процессами;
- приборы с приставкой «X» имеют возможность подключения внешнего предусилителя или усилителя мощности для расширения технических параметров
- прибор «Z-500PX» позволяет измерять спектры импеданса при постоянном поляризующем напряжении
- измерять ЭДС источника постоянного тока;
- проводить диагностику источников питания;

Основной режим работы:

- регистрация частотной зависимости активной и реактивной составляющих импеданса при наложении на исследуемый образец или систему переменного (синусоидального) напряжения с различной фиксируемой амплитудой сигнала при постоянном сдвиговом напряжении (потенциале) или без него.

Прибор позволяет работать по двух-, трех- и четырехэлектродным схемам подключения (более детальное описание представлено в п. 3.2.).

1.2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Приборы предназначены для работы от сети переменного тока с напряжением (220 ± 22) В и частотой 50-60 Гц **при нормальных условиях эксплуатации:**

- температура окружающего воздуха, °C 23 ± 5 ;
- относительная влажность окружающего воздуха, % от 30 до 80;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84 до 106 (от 630 до 795).

Рабочие условия применения:

- температура окружающего воздуха, °C от 5 до 40;
- относительная влажность воздуха, % до 80 (при температуре 25°C);
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84 до 106,7 (от 630 до 800).

Основные технические характеристики приборов приведены в таблице 1.

Таблица

1.

Технические характеристики импедансметров

Характеристика	величина сигнала		
	«Z-2000»	«Z-3000X»	«Z-500PX»
Диапазон рабочих частот:	2 МГц - 1 Гц	3 МГц - 1 Гц	0.5 МГц - 14.8 мГц
В режиме с поляризацией			0.5 МГц - 1 Гц
В режиме без поляризации			

Минимальный интервал между соседними частотами:	0.089 Гц	0.089 Гц	14,8 мГц
Диапазон амплитуд переменного сигнала	1-128 мВ	1-128 мВ	1-250 мВ
Диапазон измеряемых величин действительной и мнимой составляющих импеданса	0.01 Ом – 50 МОм	0.01 Ом – 50 МОм	0.01 Ом – 50 МОм
Максимальное разрешение по действительной и мнимой составляющих импеданса	1 мОм	1 мОм	1 мОм
Погрешность измерения	$\pm 0,75\%$	$\pm 0,75\%$	$\pm 0,75\%$
Минимальное время регистрации одной точки	0,125 с (выше 10 кГц)	0,125 с (выше 10 кГц)	0,125 с (выше 10 кГц)
Количество периодов переменного сигнала в одной точке	1-1300	1-1300	1-1300
Количество периодов установления переменного сигнала	2-100	2-100	2-100
Максимальная погрешность сдвига фаз	1 грд (1 МГц, 50 Ом)	1 грд (1.5 МГц, 50 Ом)	1 грд (1 МГц, 50 Ом)
Быстродействие и разрядность АЦП	24 МГц / 12 бит	24 МГц / 12 бит	24 МГц / 12 бит
Погрешность задания рабочей частоты	0,005%	0,005%	0,005%

Входной импеданс электрометра потенциала	10^{10} Ом/10 пФ	10^{10} Ом/10 пФ	10^{10} Ом/10 пФ
Количество диапазонов сопротивление-ток	5	5	5
Номинальный / максимальный выходной ток	100 мА	100 мА	120 / 200 мА
Диапазон рабочих напряжений по постоянному току	-	-	± 2 В
Максимальное / номинальное поляризующее выходное напряжение при подключении по 3 или 4 электродам	-	-	$\pm 9 / 7$ В
Точность задания постоянного напряжения	-	-	$\pm 0,2$ мВ
Точность регистрации постоянного напряжения	-	-	± 2 мВ
Точность регистрации постоянного тока	-	-	$\pm 0,1\%$ от максимума диапазона

Отличительной особенностью *импедансметра «Z-500PX»* является встроенный потенциостат, что позволяет исследовать импеданс при сдвиге переменного сигнала постоянным напряжением (потенциалом) с регистрацией постоянноточковых характеристик. Прибор поддерживает на исследуемом объекте заданную амплитуду переменного напряжения постоянной во всем интервале рабочих частот и сопротивлений. Программное обеспечение позволяет в интерактивном режиме скорректировать погрешности, вносимые измерительными проводами, а так же геометрическими особенностями исследуемого образца во время измерения.

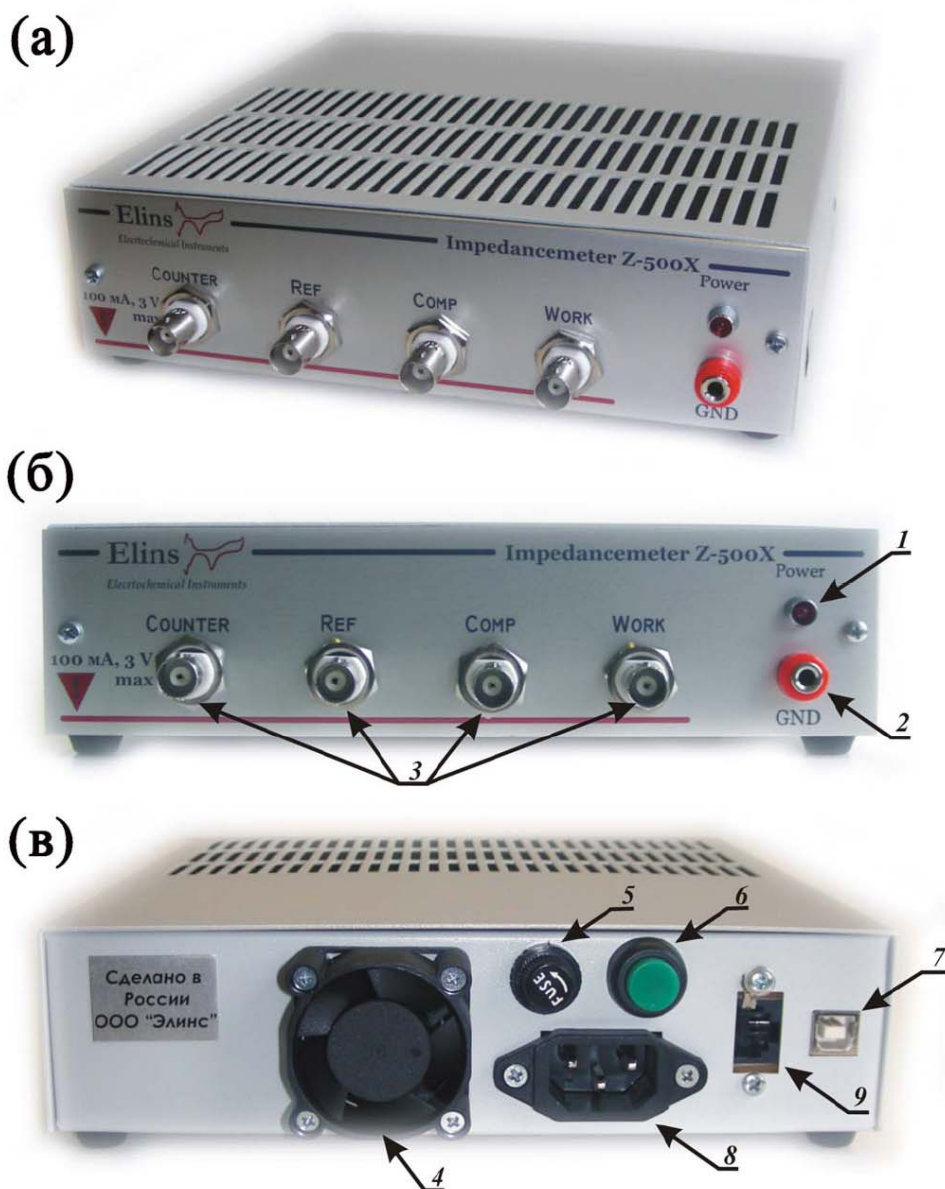


Рис. 1. Импедансметр «Z-500PX»: (а) – внешний вид прибора, (б) – передняя панель, (в) – задняя панель. Обозначения: 1 – индикатор питания, 2 – разъем заземления и экранирования, 3 – разъемы подключения электродов, 4 – вентилятор охлаждения, 5 – гнездо предохранителя, 6 – кнопка включения питания, 7 – разъем USB, 8 – разъем питания (220 В), 9 –разъем подключения дополнительного модуля

1.3. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ

Каждый из используемых импедансметров (рис.1, прибор «**Z-500PX**» в качестве примера) представляет собой сложное электронное устройство. В состав прибора входит процессор обработки сигнала, два канала АЦП, цифровой генератор синусоидального напряжения, электрометрический усилитель потенциала (напряжения), преобразователь ток-напряжение, селектор "типа работы" (выбор типа обратной связи, а также коммутация

входных сигналов – с внутреннего предусилителя-потенциостата или внешнего), усилитель мощности выходного напряжения, преобразователь USB интерфейса (рис. 2).

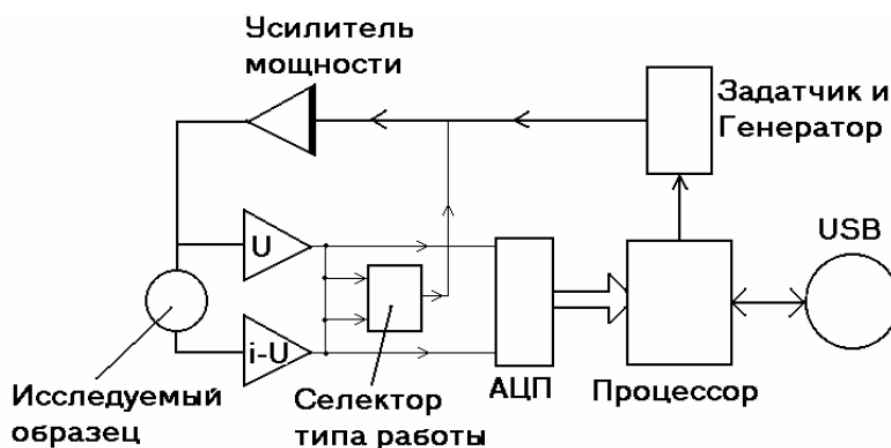


Рис. 2. Структурная схема импедансметра

Принцип работы прибора основан на инверторе, входными сигналами которого являются генератор синусоидального напряжения и сигнал обратной связи по напряжению. Электрометр потенциала (напряжения) и преобразователь ток-напряжение усиливают соответствующие сигналы и подают их на селектор "типа работы" и входы АЦП. Полученные сигналы тока и приложенного напряжения обрабатываются и из анализа сдвига фаз этих сигналов и отношения их амплитуд рассчитываются величины действительной и мнимой части импеданса исследуемого образца, которые затем могут быть пересчитаны в активное сопротивление и емкость этого образца.

На передней панели прибора находятся разъемы для подключения подводящих измерительных проводов и заземления, индикатор включения питания "Power"; на задней панели – кнопка и разъем включения в сеть 220 В, вентиляторы охлаждения, сетевой предохранитель, разъем подключения внешнего предусилителя и разъем USB. Подключение прибора к ПК осуществляется через шину USB персонального компьютера.

1.4. ПОДГОТОВКА ПРИБОРА К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

1.4.1. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ

Запрещается:

- Эксплуатировать прибор вблизи объектов и установок, являющимися источниками сильного теплового, светового, электрического или электромагнитного излучений, влиянию которых может быть подвержен прибор.

- Попадание жидкости любого типа или механических предметов (через вентиляционные решетки) внутрь прибора.
- Эксплуатация прибора в условиях повышенной запыленности или коррозионной активности окружающей среды.
- Эксплуатировать прибор с внешними тестируемыми объектами, которые могут являться источниками тока или напряжения, превышающими соответствующие максимальные характеристики прибора.
- Допускать неадекватные механические воздействия на прибор, вскрывать его, использовать не по назначению, принудительно останавливать вентиляторы охлаждения прибора.
- Эксплуатировать прибор в условиях, затрудняющих доступ воздуха из окружающей среды к вентиляторам задней панели и корпусу прибора и отвод тепла через вентиляционные отверстия верхней панели и от корпуса прибора в окружающую среду.

1.4.2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

Перед началом работы с прибором внимательно (!) изучите руководство по эксплуатации, а также ознакомьтесь с правилами подключения и назначением органов управления на задней и передней панелях прибора.

Затем проведите внешний осмотр прибора, при котором проверьте:

- отсутствие видимых механических повреждений;
- наличие и прочность крепления органов управления, четкость фиксации их положения;
- чистоту разъемов;
- состояние соединительных кабелей.

Далее разместите прибор на рабочем месте, обеспечив удобство работы и условия естественной вентиляции. Запрещается подвергать прибор воздействию прямого солнечного света, располагать его вблизи электронагревательных и тепловыделяющих приборов и установок.

Перед проверкой прибора необходимо установить на персональный компьютер (ПК) программу управления (ZPack_s – базовая версия программы, поставляемая в комплекте с прибором на компакт-диске), соединить прибор кабелем с ПК, заземлить и

подключить к сети переменного тока. Для включения прибора необходимо нажать кнопку питания на задней панели.

Для проверки основных режимов достаточно подключить к прибору вместо ячейки эквивалент, поставляемый в комплекте с прибором, по двухэлектродной схеме (см. далее п. 3.2). После этого необходимо запустить прибор в выбранном для теста программном режиме и убедиться в том, что регистрируемые данные соответствуют приведенным далее в настоящем руководстве.

Эквивалент содержит три RC-цепи, каждая из которых предназначена для тестирования 1-2-х диапазонов ток-сопротивление (RC1 – максимальный ток, RC3 – минимальный ток). Рекомендуемый выбор диапазонов для тестирования эквивалентов приведен в таблице 2.

Таблица 2

Соответствие диапазонов ток-сопротивление RC-цепям тестового эквивалента

Диапазон ток-сопротивление	Номер RC-цепи
<10 Ом	RC1
10-100 Ом	RC1, RC2
100-1000 Ом	RC2, RC3
1-10 КОм	RC3
>10 КОм	RC3

1.5. ЭКСПЛУАТАЦИЯ ПРИБОРА

1.5.1. ОБЕСПЕЧЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ ПОМЕХОЗАЩИЩЕННОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

Для обеспечения максимальной помехозащищенности при проведении измерений исследуемый объект (например, электрохимическая ячейка, полупроводниковый прибор, элемент питания и т.п.) должен быть помещен в металлический экран. При этом рекомендуется соединить экран и заземляющий разъем потенциостата с внешним заземлением. Желательно, чтобы внутри экрана находился не только исследуемый объект, но и зажимы «крокодил», которыми провода прибора соединяются с выводами объекта.

При работе с малыми токами (менее 1 мА), с высокими импедансами (более 2 кОм) исследуемого объекта или в условиях сильных помех (например, при нагревании

исследуемого объекта в мощной электропечи) наличие экрана обязательно, в противном случае результаты эксперимента могут совершенно не соответствовать действительности.

Электрометры прибора собраны на CMOS элементах, поэтому имеют высокое входное сопротивление и очень чувствительны к электростатическим разрядам и помехам, которые могут вывести их из строя. Поэтому не следует касаться кабелей прибора и металлических частей зажимов «крокодил» в процессе проведения измерений. Подобные действия также могут сильно исказить результаты измерений за счет возникновения кратковременных импульсных помех и нарушения условий экранирования.

Внимание!

Настоятельно НЕ рекомендуется проводить измерения при подключении к измеряемой ячейке нескольких приборов (например, при совместном включении импедансметра и потенциостата, либо другого внешнего электронного устройства). В противном случае измеряемые величины будут не соответствовать действительности за счет отклика, получаемого от посторонних электронных устройств.

1.5.2. ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ ВКЛЮЧЕНИЯ ПРИБОРА

В импедансметре реализуются три способа подключения к исследуемому объекту: двух-, трех- и четырехэлектродные схемы (рис.3). Во всех случаях токовыми электродами являются “Counter” и “Work“, а соответствующими потенциальными – “Ref” и “Comp”.

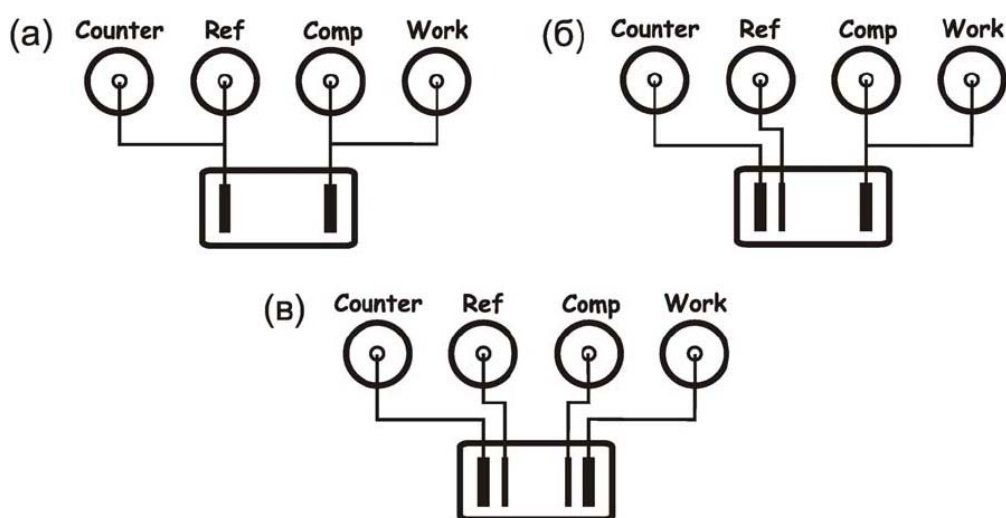


Рис. 3. Подключение по двух- (а), трех- (б) и четырехэлектродной (в) схемам

Рекомендуется следующая последовательность выполнения работы с прибором:

а) подготовить исследуемый образец и проверить его (например, отсутствие замыканий и надежность контактов для твердотельных э/х систем);

б) включить прибор (подключить кабель к ПК, сетевой шнур, включить прибор, убедиться в его работоспособности по индикатору на передней панели и шуму вентиляторов охлаждения, которые должны вращаться);

в) запустить управляющую программу на ПК и убедиться в том, что прибор определился с программой и содержимое ее основного окна соответствует типу прибора. Сообщения о подключении при этом выводятся в меню сообщений в левой нижней части программы;

г) ввести величины параметров эксперимента в соответствующие поля программы, выбрать скорость регистрации, тип отображаемого графика;

д) подключить прибор к исследуемому образцу;

е) запустить эксперимент.

Такая последовательность настоятельно рекомендуется разработчиками ввиду того, что в выключенном состоянии входное сопротивление электрометров электродов “Ref” и “Comp” составляет около 1 кОм. Во включенном же состоянии оно достигает приведенного в настоящем руководстве эксплуатационного. Столь низкое входное сопротивление может повредить образец (например, жидкостной электрод сравнения), либо вынудить его работать в недопустимом режиме. В твердотельных системах это входное сопротивление может являться нагрузкой исследуемого источника питания и может привести к некорректности проводимого эксперимента и повреждению прибора.

Наличие ключей отключения этих узлов в приборе привело бы к вероятной помехе в момент их включения, что может быть недопустимым для исследуемого образца. Поэтому рекомендуется подсоединять исследуемый образец после включения прибора. При этом следует иметь в виду, что входной импеданс электрометров прибора весьма высок и чувствителен к электростатическим помехам, которые могут вывести их из строя. Наличие защиты этих узлов может оказаться недостаточным в случае присутствия значительного электростатического заряда на руках исследователя, что может привести к выходу прибора из строя, поэтому рекомендуем коснуться заземляющего разъема прибора непосредственно перед коммутацией металлических частей зажимов “крокодил” для того, чтобы снять возможный электростатический заряд. Те же замечания и действия справедливы и для исследуемого образца (электрохимической ячейки).

1.5.3. РАБОТА С ПРОГРАММНЫМ ОБЕСПЕЧЕНИЕМ

Программа ZPack_s, поставляемая в комплекте с прибором, предназначена для полного управления работы с ним. Установка программы и необходимых драйверов производится следующим образом:

1) Вставьте компакт-диск, поставляемый с прибором, в привод для чтения компакт-дисков компьютера;

2) Если у Вас включена возможность автоматического запуска компакт дисков, то после вставки диска в привод на экране монитора появится окно инсталлятора программы.

Для установки программного обеспечения следуйте инструкциям инсталлятора;

3) Если возможность автоматического запуска компакт-дисков отключена, то запустите установку программного обеспечения в ручную. Для этого необходимо найти на компакт-диске и запустить установочный файл программы ZPack_s – Zpack_s-setup.exe, после чего следовать инструкциям инсталлятора. После установки программного обеспечения на рабочем столе и в стартовом меню появятся ярлыки запуска программы «ZPack_s»;

4) Для установки программного обеспечения в ручном режиме необходимо скопировать папку Zpack_s с компакт диска на жесткий диск Вашего ПК, после этого нужно снять опции “только чтение” с файлов, содержащихся в этой папке. В ней будет находиться сама программа Zpack_s.exe, которую необходимо запустить для работы с прибором, а также текстовые файлы калибровок и настроек, необходимые для работы программы.

После установки программного обеспечения можно подключить прибор к компьютеру. Для этого соедините USB кабель, поставляемый с прибором, с USB разъемом компьютера и прибором; подключите прибор к сети переменного тока (220 В) и нажмите кнопку включения питания прибора, находящуюся на задней панели.

После установки программы в ручном режиме при подключении прибора к ПК и его включении должно появиться окно “Обнаружено новое оборудование” или подобное, нажмите кнопку “Далее” и отметьте пункт “Установка из указанного места”, затем нажмите кнопку “Далее”, активируйте пункт “Включить следующее место поиска” и выберите папку Driver, находящуюся на компакт-диске, нажмите кнопку “Далее” и следуйте указаниям мастера установки. После этого произойдет установка драйверов необходимых для корректной работы прибора. Перед началом работы после установки драйверов рекомендуется перезагрузить компьютер. Прибор с правильно установленными

драйверами должен определяться как D2XX устройство в компонентах шины USB диспетчера устройств свойств Вашего ПК.

Запуск рабочей программы осуществляется двойным нажатием левой кнопки мыши на расположенную на рабочем столе иконку программы, либо запуском файла ZPack_s.exe. После запуска на рабочем столе появляется окно (рис.4), вверху которого находятся меню «Файл» и «Установки»; ниже расположены поля «Данные импеданс», «Данные потенциостат», «Управление», «Диаграмма», «Параметры», «Сообщения» и диаграмма вывода сигналов переменного тока и напряжения.

В поле «Данные импеданс» отображаются текущие величины действительной (Re) и мнимой (Im) составляющих импеданса, частота и продолжительность измерения.

В случае использования поляризации постоянным током активируется поле «Данные потенциостат». В этом окне выводятся величины напряжения, тока и длительности установления постоянноточковых величин при наложении на исследуемую систему постоянноточкового сигнала.

В поле «Управление» находятся кнопки запуска (“Старт”) и остановки (“Стоп”) измерений импедансного спектра.

Для вывода графической информации при проведении измерений можно воспользоваться полем «Диаграмма», в котором следует выбрать необходимый тип визуализации измеренных данных.

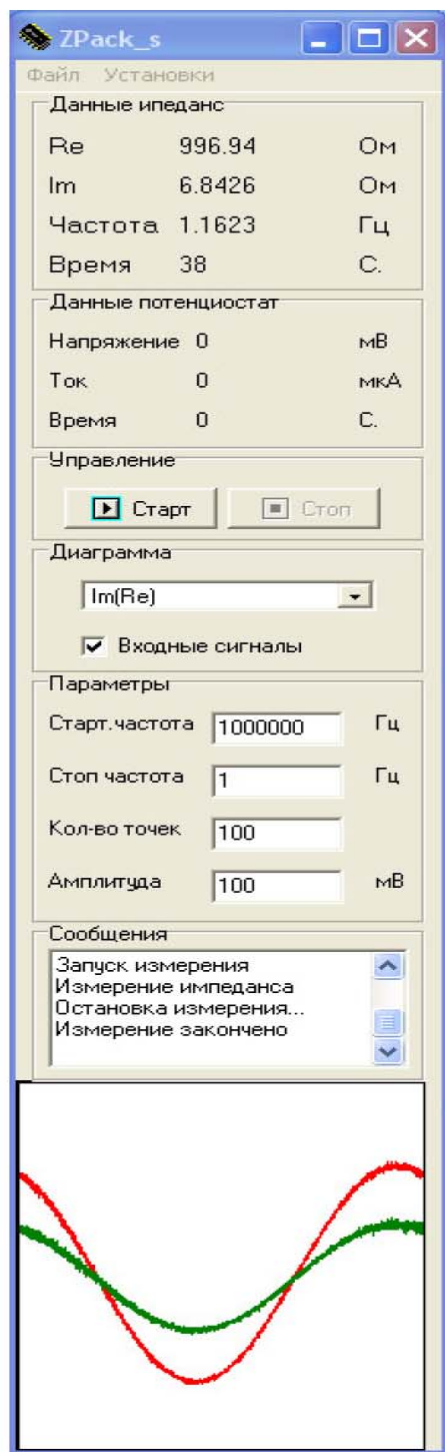


Рис. 4. Главное окно программы ZPack_s

В поле «**Параметры**» задаются нижний и верхний частотные пределы измерения, количество точек и амплитуда выходного сигнала переменного тока подаваемого на измеряемую ячейку. Максимальное количество точек в одном спектре составляет 10000.

Поле «**Сообщения**» отображает информацию о статусе работы прибора: состояние соединения прибора с ПК, статус измерения наличие ошибок.

На диаграмме вывода сигналов графически отображаются реальные сигналы переменного тока (зеленый) и напряжения (красный), на исследуемом объекте (один период переменного сигнала). Установка отображения исходных сигналов происходит в том случае, когда отмечено поле “Входные сигналы” в меню диаграмма основного окна программы. Настоятельно рекомендуется отслеживать состояние входных сигналов на предмет искажений синусоидального сигнала, как по току, так и по напряжению, а также наличие помех. Это может помочь выбрать наиболее подходящую и корректную амплитуду переменного сигнала и диапазон ток-сопротивление.

Примечание:

В качестве параметров измеряемого диапазона частот вводятся максимальная и минимальная частоты. Прибор начинает измерение от величины, соответствующей стартовой частоте (рекомендуется, начинать и с более высоких частот в сторону более низких). Промежуточные частоты программа выбирает исходя из количества точек так, чтобы отношение двух соседних частот друг к другу было одинаковым для всех точек спектра.

На низких частотах (ниже 0.6 Гц) точки могут повторяться, что является нормальным режимом работы прибора и связано с тем, что минимальный интервал между соседними частотами составляет 0.0148 Гц (т.е. прибор выбирает ближайшую частоту из ряда 0.0148; 0.0148x2; 0.0148x3 и т.д. до максимальной рабочей частоты).

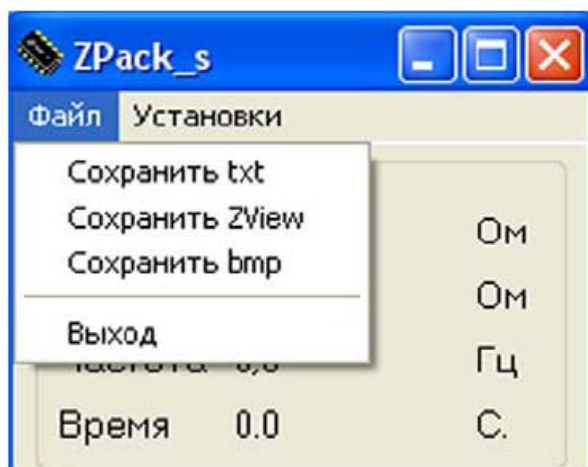


Рис. 5. Меню «Файл»

Таким образом, на высоких частотах точность задания частоты определяется лишь точностью внутреннего тактового генератора прибора, что составляет погрешность не более 0.003%, а на низких частотах – шагом деления частоты тактового генератора (0.0148 Гц, хотя сама частота 0.0148 Гц в этом случае по прежнему определена тактовым генератором прибора).

При активации меню «Файл» (рис.5) появляется возможность сохранения результатов эксперимента. В этом меню имеются 4 опции: «Сохранить txt», «Сохранить ZView», «Сохранить bmp» и «Выход».

- Выбор опции «**Сохранить txt**» вызовет диалоговое окно сохранения измеренных данных в текстовом формате (в три колонки - частота, действительная часть импеданса, мнимая часть).
- Выбор опции «**Сохранить ZView**» вызовет диалоговое окно сохранения измеренных данных в формате программы “Z-View” фирмы “Solartron”, предназначенной для обработки импедансных спектров.
- Выбор опции «**Сохранить bmp**» позволит сохранить измеренные данные в графическом формате “bmp”. При сохранении результатов измерения в графическом режиме вид сохраненного файла будет определяться выбором видом диаграммы в поле «**Диаграмма**».
- При выборе опции «**Выход**» произойдет выход и закрытие программы без сохранения данных, если они не были предварительно сохранены.

В меню «Установки» (рис.6) имеются 3 опции: «*Настройки*», «*Калибровки*» и «*Дополнительная информация*». При выборе опции «*Настройки*» появляется окно установки дополнительных параметров эксперимента (рис.7). В этом окне можно

включить **поляризацию** постоянным током и выбрать точность регистрации данных (усреднение в каждой точке). При регистрации данных по одной точке прибор обеспечивает базовую точность (и максимальное быстродействие согласно Таблице 2 – “быстродействие прибора”), достаточную для большинства измерений, более высокие степени усреднения данных (по результатам дополнительных измерений одной точки - частоты) могут потребоваться при наличии сильных внешних помех или при необходимости повысить точность измерений.

При активации **поляризации** (необходимо установить галочку в поле с надписью «Включить поляризацию») появляются дополнительные опции управления прибором. Пользователь может задать постоянное поляризующее напряжение (потенциал) в пределах ± 2 В с точностью $\pm 0,2$ мВ.

Прибор «**Z-500PX**» позволяет проводить измерения при постоянноточковой поляризации двумя способами: задать фиксированное выходное напряжение (потенциал) либо измерить ЭДС образца и задать постоянное выходное напряжение (потенциал) равным ему по истечении времени установления. В первом случае во время измерения можно более точно настроить выходное напряжение (потенциал) с помощью регулятора тонкой настройки. Метод измерения “установить напряжение равное ЭДС образца” можно использовать для измерения ЭДС исследуемого образца путем задания времени установления большего чем потребуется для измерения ЭДС и, остановив эксперимент, до перехода к измерению частотного спектра (после измерения ЭДС прибор в этом режиме установит выходное напряжение равное ЭДС и начнет измерять годограф импеданса в том случае, если он не будет принудительно остановлен). Постоянноточковые параметры эксперимента выводятся в меню “Потенциостат” основного окна программы.

Меню «*Время установления перед измерением*» предназначено для ввода времени установления постоянного поляризующего тока, текущего через образец (либо для измерения ЭДС образца). По истечении этого времени прибор переходит к измерению частотного спектра, считая постоянный ток и напряжение на образце установившимися.

Опция “*Отключить электрод Counter после измерения*” позволяет остановить эксперимент двумя способами. При отмеченной опции прибор после завершения эксперимента отключится от измеряемого объекта. При отсутствии же выбора этой опции отключение электрода “Counter” после завершения эксперимента произведено не будет, и исследуемый объект останется под тем же напряжением (потенциалом), при котором он находился непосредственно перед отключением (при последнем текущем значении, выведенном в поле данных потенциостата управляющей программы).

Внимание!

Стоит обратить внимание на то, чтобы последний эксперимент был проведен с отключением электрода “Counter” для отключения исследуемого объекта и подключения другого или смены режима работы. Наиболее просто это сделать, запустив измерение ЭДС образца в режиме установления ЭДС образца на 2-3 секунды.

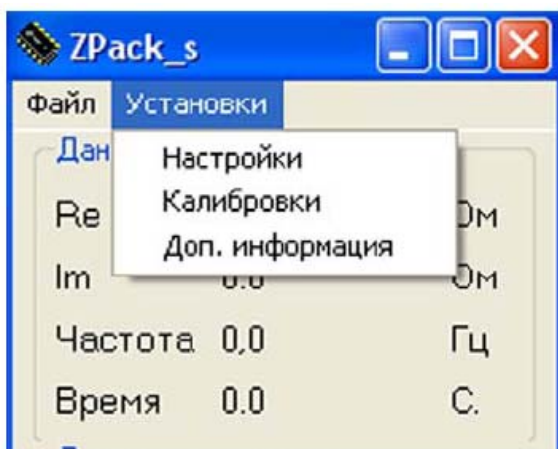


Рис. 6. Меню «Установки»

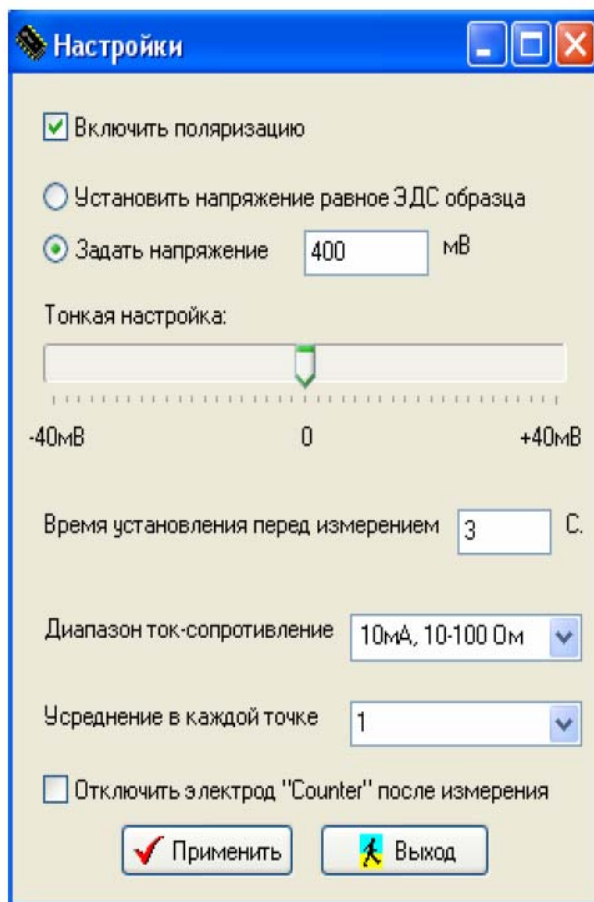


Рис. 7. Окно «Настройки»

Примечание:

Электрод “Counter” является выходным токовым электродом прибора и его отключение приводит к тому, что исследуемый объект остается подключенным лишь к высокоомным входным электрометрам “Ref” и “Comp”, что эквивалентно снятию какого либо электрического воздействия прибора на исследуемый образец.

При остановке режима без отключения исследуемого объекта пользователю необходимо следить за тем, чтобы не создать перегрузку прибора, так как программа сама при этом не отслеживает состояние прибора. Запрещается проводить какие либо

манипуляции с исследуемым объектом при подключенном электроде “Counter” так как это может нанести вред и исследуемому образцу и прибору. Необходимо проводить подключение/отключение исследуемого образца только при отключенном электрода “Counter”.

Кроме того, в этом окне существует возможность выбора наиболее близкого по характеристикам к исследуемой системе *диапазона ток-сопротивление* с целью повышения точности измерений. Рекомендуется выбирать диапазон тока, исходя из поляризующего тока, а так же учитывать, что диапазон ток-сопротивление должен максимально соответствовать измеряемому модулю импеданса. Нажатие кнопки “Применить” сохраняет введенные параметры.

Примечание:

Отключение поляризации приводит к свертыванию поля потенциостат в основном окне программы и делает неактивными опции поляризации в окне настроек. Выбор режима работы “Установить напряжение равное ЭДС образца” делает неактивными опции задания постоянного выходного напряжения прибора. Для большинства измерений наиболее подходящим является метод работы именно в этом режиме, за исключением тех случаев, когда необходимо, чтобы через исследуемый образец протекал постоянный ток. Режим отключенной поляризации рекомендуется использовать для низкоомных образцов со сравнительно большой прикладываемой амплитудой переменного сигнала.

Опция “Отключить поляризацию” является аппаратной и приводит к переходу внутреннего потенциостата прибора в альтернативный режим выбора обратной связи. При этом прибор отслеживает амплитуду переменного сигнала на образце в соответствии с заданной, однако, в тех случаях, когда прибор не может поддерживать ее (например, 250 мВ на образце импедансом менее 1 Ом, т.к. выходной ток ограничен 250 мА) прибор будет снижать амплитуду и переходить в гальваностатический режим, что является наиболее адекватным действием при работе с низкоомными образцами. Постоянный ток в этом случае на образец не подается. Необходимо также, чтобы при использовании этого режима исследуемый образец не обладал собственной ЭДС.

Выбор опции «Калибровки» приведет к появлению окна калибровок прибора (рис. 8).

При наличии точных эталонных сопротивлений или RC-цепей (либо другого эталонного образца с заранее точно известным импедансным спектром) пользователь может самостоятельно скорректировать величины сопротивлений (и других параметров) на разных диапазонах сопротивлений.

Внимание:

Настоятельно не рекомендуется производить перекалибровку прибора, а воспользоваться ею только в случае необходимости и только для переменного тока.

В нижней части поля с таблицей калибровочных параметров находится панель ручной калибровки. Она позволяет пересчитать зарегистрированные данные в соответствии с выбранной величиной и типом перекалибровки следующих параметров:

- Внутреннее эталонное сопротивление прибора (R референс);
- Емкости, параллельной внутреннему эталонному сопротивлению / индуктивности, последовательной с внутренним эталонным сопротивлением (L/C референс);
- Емкости параллельной образцу (входная емкость прибора) / последовательной с образцом индуктивности (индуктивность контактов, подводов к образцу) (L/C вход).

Калибровки

Переменный ток

Диапазон	R референс, Ом	L референс, мГн	L вход, мГн
<20 Ом	5.1	-0.732	-0.434
20-200 Ом	51	722	406
200-2000 Ом	489	127	28
2 КОм-20 КОм	4200	122.7	1.4
>20 КОм	46904.05	125.405	0.96

Ручная калибровка: R эталон [v] значением 0 [] + -

Постоянный ток

Напряжение		Ток	
ADC offset	-1898	ADC offset	-1906
ADC gain	0.97751	ADC gain	1
Shift offset	2062	Shift offset	2044
Shift gain	-0.825	Shift gain	-0.83
DAC offset	32906		
DAC gain	13.4498		

Сохранить Выйти

Рис. 8. Окно «Калибровки»

Внимание!

Замена кабелей прибора может привести к необходимости перекалибровки прибора. Следует обращать внимание на то, чтобы высокоомный тестируемый образец находился как можно дальше от экранирующего его кожуха (при наличии такового), так как последний соединен с заземлением прибора и может явиться источником дополнительной, зачастую невоспроизводимой емкости C_{ref} .

Следует обращать внимание на то, что паразитные емкости и индуктивности, возникающие на исследуемом образце, зачастую носят распределенный характер и не подчиняются физическим законам емкостей для плоского конденсатора ($X_C = i/\omega C$) и идеальной индуктивности ($X_L = i\omega L$), а требуют значительно более сложной математической интерпретации в расчетах. Поэтому не во всех случаях удастся корректно скомпенсировать их программно. Для избежания таких погрешностей следует осуществлять эксперимент таким образом, чтобы по возможности снизить вероятность их возникновения.

Калибровочные параметры: емкости и индуктивности - наиболее сильно сказываются на высоких частотах. При любых операциях их перекалибровки порядок величин этих калибровок должен соответствовать поставляемым в базовом комплекте прибора.

Последней опцией меню «Установки» является вызов окна параметров измерения импеданса: «Дополнительная информация» (рис. 9). В дополнительных параметрах находится таблица, в которой по ходу измерения спектра импеданса выводятся значения следующих величин:

Частота, Гц – частота переменного сигнала;

|Z|, Ом – модуль импеданса;

Re, Ом – действительная составляющая импеданса;

Im, Ом – мнимая составляющая импеданса;

Фаза, Грд – сдвиг фазы между током и напряжением переменного сигнала;

t изм, с – продолжительность измерения одной точки;

Усиление – степень усиления предусилителя АЦП (может быть полезен при выявлении причин «нестыковки» участков годографа и запаса усиления сигнала) от 0 до 5 по повышению усиления;

С посл, мкФ – емкость в пересчете на последовательное соединение сопротивления с емкостью (расчет по последовательной схеме). Соответствующей величиной сопротивления при этом является величина действительной части R_e ;

R пар, Ом – сопротивление в пересчете на параллельное соединение емкости с резистором (расчет по параллельной схеме);

С пар, мкФ – емкость в пересчете на параллельное соединение емкости с резистором

(расчет по параллельной схеме);

Диап. ток-соп. – диапазон ток-сопротивление

После нажатия на кнопку “Старт” в главном меню программы начинается процедура измерения импедансного спектра и появляется окно, отображающее измеряемый импедансный спектр (рис. 10). После окончания измерения **необходимо сохранить** полученный результат, выбрав необходимый формат сохранения данных (см. рис. 5), для возможности дальнейшей его обработки (*в противном случае данные могут быть потеряны, например, при повторном нажатии кнопки начала измерений*).

Дополнительная информация										
Частота, Гц	$ Z $, Ом	R_e , Ом	Im , Ом	Фаза, Грд	$t_{изм.}$, с	Усиление	С посл, мкФ	R пар, Ом	С пар, мкФ	Диап.ток-соп
30539	243.37	171.43	172.75	45.22	0.14	1	0.030168	2.65	1.98163568	100-1000 Ом
26561	268.4	189.79	189.78	44.998	0.141	1	0.031574	0.02	-299.59480076	100-1000 Ом
23101	295.43	211.57	206.2	44.264	0.141	1	0.033412	10.6	-0.63323728	100-1000 Ом
20092	324.33	237.09	221.31	43.028	0.14	1	0.035793	30.51	-0.24235188	100-1000 Ом
17475	353.58	265.49	233.52	41.334	0.141	1	0.039001	60.09	-0.13331381	100-1000 Ом
15199	384.16	297.29	243.3	39.297	0.14	2	0.043039	98.18	-0.08729028	100-1000 Ом
13219	413.56	330.72	248.31	36.9	0.141	2	0.048487	144.3	-0.06265197	100-1000 Ом
11498	442.09	365.18	249.17	34.307	0.14	2	0.055552	195.2	-0.04839297	100-1000 Ом

Рис. 9. Окно параметров измерения импеданса «Дополнительная информация»

В режимах отображения зависимостей Im (Re) или Re (Im) программа сама симметризует координаты для отображения годографа импеданса в симметричных координатах.

Внимание!

Во время работы прибора настоятельно НЕ рекомендуется работать на ПК с другими приложениями (рекомендуется закрыть все остальные программы) и изменять величины в меню управляющей программы, так как это может

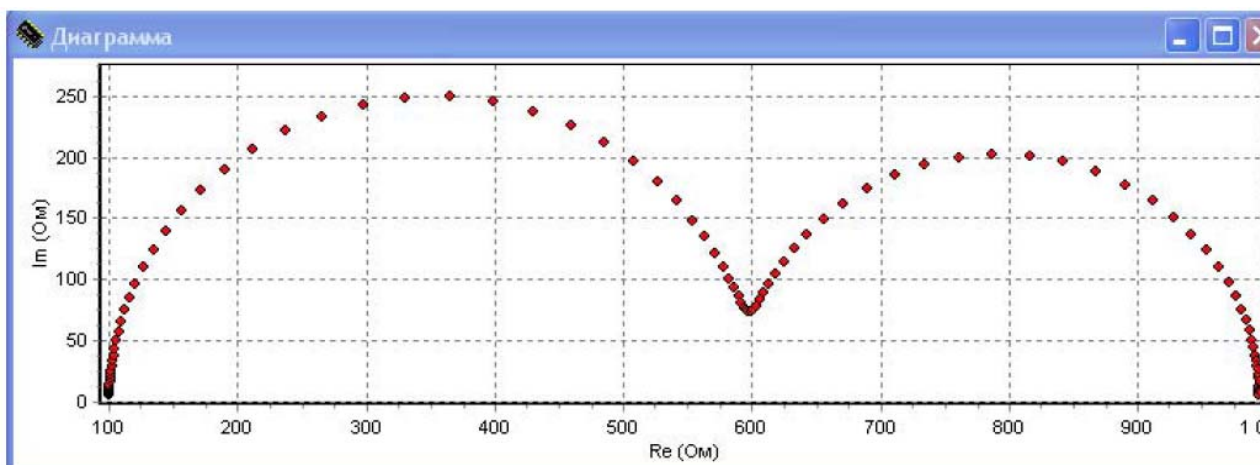


Рис. 10. Отображение зависимости мнимой составляющей импеданса от действительной

привести к потере или искажению данных ввиду того, что программе необходимо обработать в ходе эксперимента большое количество данных, а так же графическую и цифровую информацию. Для экстренной остановки работы прибора до окончания измерения можно нажать кнопку «Стоп», не дожидаясь автоматической остановки.

2. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ПРИБОРОВ ООО «ЭЛИНС».

ВЫБОР ДИАПАЗОНА ТОК-СОПРОТИВЛЕНИЕ

Программное обеспечение импедансметров не предусматривает автоматическую работу прибора по выбору диапазона ток-сопротивление. Данное обстоятельство обусловлено тем, что при автоматическом выборе прибору потребовалось бы переключать диапазоны, что привело бы к скачкам сигнала обратной связи, наличию помех, возникновению кратковременных перегрузок и нежелательных импульсов в приложенном напряжении на поляризирующем электроде «Counter».

Во многих случаях импедансные спектры имеют широкий интервал по модулю импеданса, что приводит к необходимости использования нескольких диапазонов сопротивления. В этом случае рекомендуется промерять различные участки частотного спектра отдельно на различных диапазонах.

Рекомендации:

1. При регистрации импедансных спектров в стационарном режиме необходимо тщательно отслеживать условия стационарности как по импедансному спектру, так и по постоянному току. Рекомендуется не отключать электрод «Counter» после измерения для повторной регистрации годографа импеданса при том же потенциале для отслеживания степени стационарности.
2. Рекомендуется отслеживать состояние входных сигналов прибора по их внешнему виду в основном окне программы: во время установления постоянного тока – до перехода к измерению спектра импеданса (при этом прибор не прикладывает к исследуемому образцу переменного сигнала) сигналы тока и напряжения должны представлять собой прямые линии с минимально возможными помехами. Наличие возбуждения будет проявлять себя как синусоидальный или другой периодический сигнал с большой амплитудой (во время установления постоянного тока программа масштабирует диаграмму отображения исходных сигналов на максимумы по напряжению-потенциалу и выбранному диапазону тока) см. рис.11.

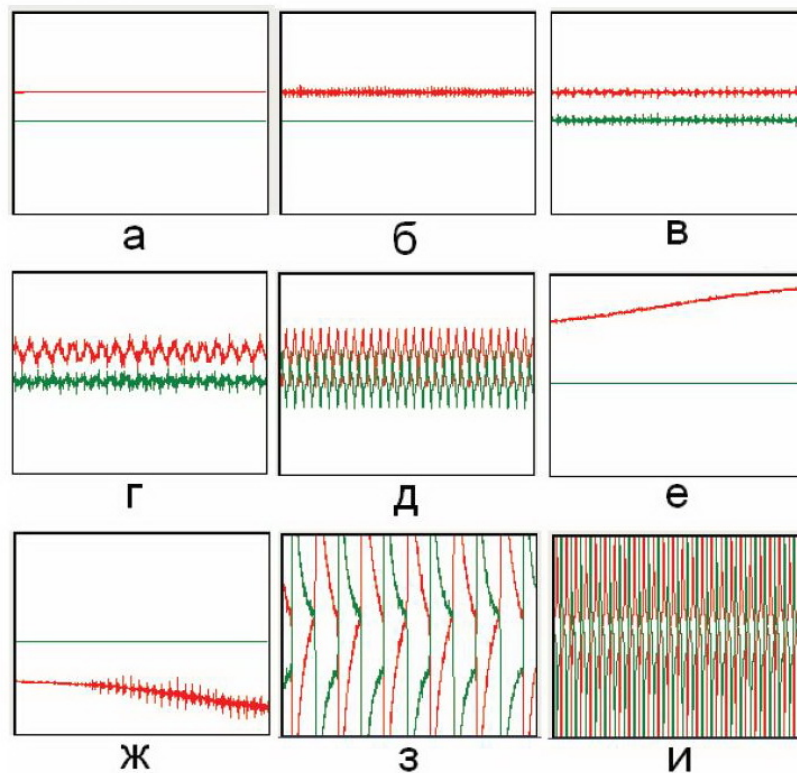


Рис.11. Возможные внешние виды осциллограмм исходных сигналов в основном окне программы при установлении сигналов:

а) идеальный вид; б) слегка зашумленный сигнал напряжения – потенциала, можно работать, вероятно, плохой контакт или дребезг в цепи электрода сравнения; в) слегка зашумлены оба сигнала, причины те же, что и в б), также возможен высокий общий уровень помех, отсутствие экрана, плохой контакт и т.п., можно работать; г) зашумлены оба сигнала, особенно потенциал, причины те же, также очень вероятно наличие возбуждения, желательно их устранить. Работать не желательно; д) возбуждение, причины те же, что и в г), но более явные. Работать нельзя; е) срыв обратной связи без возбуждения. Вероятен плохой контакт с любым из электродов, так же все предыдущие рекомендации. Работать нельзя, но в этом случае, скорее всего прибор уйдет в перегрузку и сам остановит эксперимент; ж) то же, но с возбуждением. Возможны все до сих пор рассмотренные причины. Работать нельзя; з), и) очень сильное возбуждение. Работать нельзя. Рекомендуется проверить работоспособность электродов, дребезг и надежность контактов.

3. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

РЕГИСТРАЦИЯ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА

ТЕСТОВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ

Цель работы: получение импедансных диаграмм тестовых эквивалентов, проверка работоспособности приборов.

Исследуемый объект: тестовый эквивалент (3 RC-цепи), входящий в комплект поставки импедансметров (рис.12).

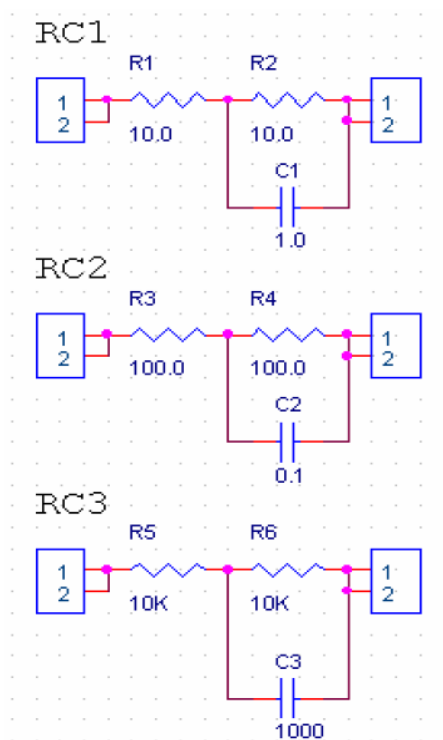


Рис. 12. Электрическая схема тестового эквивалента
электрохимической ячейки

Ход работы

Измерения проводят на импедансметре «Z-2000» в интервале частот: 2 МГц - 1 Гц с амплитудой переменного сигнала 50 мВ по двухэлектродной схеме. Скорость измерения максимальная, количество точек – 55. Выбираются следующие диапазоны токо-сопротивление:

- RC1 - < 10 Ом
- RC2 – 100 - 1000 Ом

- **RC1 - > 10 кОм**

Подходящий диапазон тока выбирается в соответствии с вышеуказанными величинами импеданса тестовых цепей. Затем производятся измерения.

Годографы импеданса тестовых эквивалентов должны соответствовать виду, представленному на рис 13. Ошибка измерения (разброс точек) составляет $\pm 1\%$ (определяется точностью номинальных величин радиоэлементов, из которых состоит тестовый эквивалент). В некоторых случаях может не наблюдаться наличия индуктивной составляющей в высокочастотной области ниже действительной оси для RC-1 и емкостной составляющей в высокочастотной области левее 10 кОм по действительной оси для RC-3. Производится обработка годографов с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.) и проверяется соответствие эквивалентной схеме.

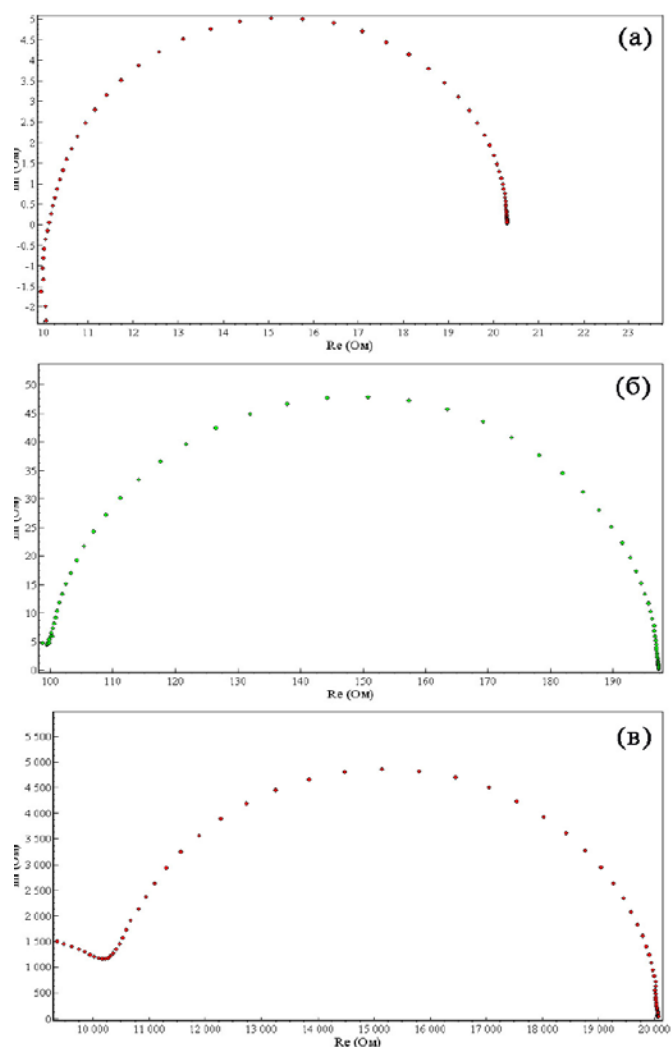


Рис. 13. Годографы импеданса, получаемые при тестировании тестового эквивалента электрохимической ячейки (рис. 1): (а) – цепочка RC1; (б) – цепочка RC2; (в) – цепочка RC3

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

РЕГИСТРАЦИЯ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ

Цель работы: получение импедансных диаграмм реального объекта, изучение спектров импеданса, подбор эквивалентных схем ячейки.

Исследуемый объект: твердотельная ячейка с мембраной BIMEVOX и Pt-ми электродами.

Ход работы

Измерения проводят на импедансметрах «Z-2000», «Z-3000X», «Z-500PX» в интервале частот: 2 МГц - 1 Гц для «Z-2000», 3 МГц - 1 Гц для «Z-3000X», 0.5 МГц - 1 Гц для «Z-500PX» по двухэлектродной схеме. Скорость измерения

максимальная, количество точек – 44. Диапазон ток-сопротивление определяется составом образца и подбирается экспериментально.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяют следующий метод: запускают измерение импеданса с временем установления 10 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливают на частоте 1 кГц (при этом должна быть выставлена опция «не отключать электрод “Counter” после измерения»). После этого прибор оставляют с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. Затем подбирается подходящий диапазон тока в соответствии с внешним видом годографа и величинами импеданса образца и проводится измерение. Полученные годографы импеданса обрабатываются с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.), проводится подбор эквивалентной схемы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

РЕГИСТРАЦИЯ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ

Цель работы: получение импедансных диаграмм реального объекта при поляризации постоянным током, изучение спектров импеданса, подбор эквивалентных схем ячейки.

Исследуемый объект: твердотельная ячейка с мембраной BIMEVOX и Pt-ми электродами.

Ход работы

Измерения проводят на импедансметрах «Z-2000», «Z-500PX» в интервале частот 0.5 МГц - 14.8 мГц по двухэлектродной схеме. Поляризирующее напряжение от 0 до 1700 мВ. Скорость измерения максимальная, количество точек – 30. Диапазон токо-сопротивление определяется составом образца и подбирается экспериментально.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяют следующий метод: запускают измерение импеданса с временем установления 30 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливают на частоте 1 кГц (при этом должна быть выставлена опция «*не отключать электрод “Counter” после измерения*»). После этого прибор оставляют с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. Затем подбирается подходящий диапазон тока в соответствии с внешним видом годографа и величинами импеданса образца и проводится измерение. Полученные годографы импеданса обрабатываются с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.), проводится подбор эквивалентной схемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Impedance Measurement Handbook. A Guide to Measurement Technology and Techniques. Agilent Technologies Co. Ltd. 2000-2003.
- 2.. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. N.Y., Wiley. 2005.
3. Техническая документация и описание приборов ООО «Элинс» // Электронный ресурс www.elins.ru